

# 炭酸カルシウムを出発原料とした材料開発に関する 基礎研究

著者	今泉 晴貴
学位授与機関	Tohoku University
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/50277">http://hdl.handle.net/10097/50277</a>

炭酸カルシウムを出発原料とした  
材料開発に関する基礎研究

2011 年

今 泉 晴 貴



# 目次

第1章 緒論 .....	1
1-1 炭酸カルシウムとその利用 .....	1
1-1-1 炭酸カルシウム資源.....	2
1-1-2 人間社会における炭酸カルシウムの役割.....	3
1-1-3 炭酸カルシウムと地球環境問題.....	6
1-2 炭酸カルシウムの性質 .....	8
1-2-1 炭酸カルシウムの多形 .....	8
1-2-2 炭酸カルシウムの熱化学的性質.....	12
1-2-3 炭酸カルシウムの溶解度 .....	12
1-3 炭酸カルシウムを利用した材料開発 .....	14
1-3-1 炭酸カルシウム固化体 .....	14
1-3-2 炭酸カルシウムの粒子形態を活かした利用.....	15
1-3-3 炭酸カルシウム多孔体.....	16
1-3-4 炭酸カルシウム蛍光体.....	17
1-4 炭酸カルシウムが拓く持続可能な社会 .....	18
1-5 本研究の目的 .....	20
第2章 カルサイト/ガラス水熱固化体の合成と強度発現機構の解明 .....	25
2-1 緒言.....	25
2-2 実験方法.....	27
2-3 結果と考察 .....	31
2-4 まとめ.....	39

第3章	ゾル-ゲル法により合成したシリカゲルを用いたカルサイト多孔体の合成	50
3-1	緒言	50
3-2	実験方法	52
3-3	実験結果	54
3-4	まとめ	61
第4章	カルサイトとシリカゲルの成形体からの高シリカゼオライト SSZ-24 を含む複合材料の水熱合成	70
4-1	緒言	70
4-2	実験方法	73
4-3	実験結果	75
4-4	まとめ	80
第5章	バテライト多孔体の合成とリン資源の循環利用型材料への応用	92
5-1	緒言	92
5-2	実験方法	94
5-2-1	バテライト多孔体の作製と評価	94
5-2-2	バテライト多孔体を用いたリン回収試験	94
5-3	実験結果	96
5-3-1	バテライト多孔体の合成と評価	96
5-3-2	バテライト多孔体によるリン回収	101
5-4	まとめ	102
第6章	総括	116
謝辞		

## 第1章 緒論

本章では、深刻化する地球環境問題に対応した持続可能社会を実現するために、炭酸カルシウムが担う役割について現状と将来の展望を述べる。

### 1-1 炭酸カルシウムとその利用

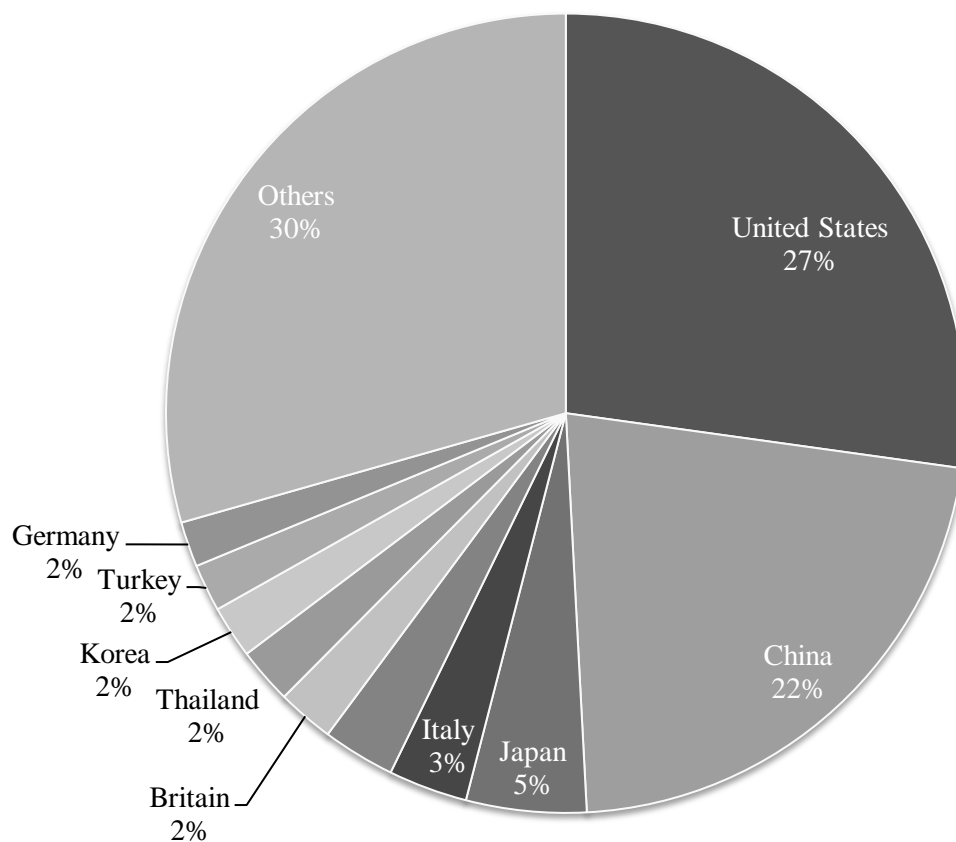
炭酸カルシウムは地球上で広範に存在する資源であり、地球生態系の中で幅広く利用されている材料である。カルシウムは生体骨格の形成に重要な役割を担っている元素であり、有機物の構成元素を除けば無機物の中で地球上に最も多く存在し、生体骨格はリン酸カルシウムや炭酸カルシウムで形成される。自然循環の中でカルシウムのほとんどは $\text{CO}_2$ とともに炭酸カルシウムとして固定化される。固定化された炭酸カルシウム資源は石灰石として地球上に豊富に存在する。人間活動の中では、セメント、コンクリート、石こう、漆喰、モルタルなど生活する上で必要な生活基盤整備に石灰石を原料とした材料が使用されている。石灰石を原料とした材料の利用はプラスチック、ゴム、塗料、製紙、ガラス、窯業などの工業製品、さらには農業、畜産、医療、食品など多岐の分野に広がっており、ますます我々の生活に欠かせないものとなっている。炭酸カルシウムの価値は上記の我々の生活に不可欠なカルシウム材料以外でも見出すことができる。歴史的・文化的価値を持つピラミッドなどの遺跡、審美性を有した貝殻や大理石などの天然材料、地球の歴史を物語る化石などは炭酸カルシウムにより構成されている。我々は炭酸カルシウムを主な構成成分とするものをただ便利なものとしてではなく、魅力あるものと感じている。地球の循環で生産され、生物にも利用されている炭酸カルシウムを直接利用した材料は生態系、生体などの環境に与える影響が少ないものとして期待できる。しかし、炭酸カルシウムはそのまま材料として利用される場合もあるが、ほとんどが焼成し石灰とすることで、カルシウム材料の原料となっている。そのため、炭酸カルシウムを原料として利用する場合、焼成時に炭酸カルシウムが分解するため、温室効果ガスのひとつである $\text{CO}_2$ の排出が問題となる。炭酸カルシウムは人にも環境にも受け入れられる材料として可能性を持ちながらも、その用途の大部分は今のところ焼成プロセスを必要とする材料に限定されている。将来、実現する持続可能社会のために、地球上に豊富に存在する炭酸カルシウムが果たす役割を考えることとした。

### 1-1-1 炭酸カルシウム資源

炭酸カルシウムは世界中に広く分布しており、主に石灰石として存在する資源である。石灰石は一般に水圏に溶解している炭酸カルシウムが生物を通して、または化学的原因により沈殿し堆積したものであり、さらにこれらの堆積物が機械的破碎、または移動し再堆積したものや変成作用を受けたものなどがある。石灰石の多くは炭酸カルシウムを主成分とする生物の骨格や殻を起源としている。それらの生物は石灰藻（藍藻類、紅藻類、緑藻類）、軟体動物（斧足類、腹足類、頭足類）、有孔類（フズリナ類）、サンゴ（床状サンゴ、四射サンゴ、石サンゴ）、カメイン動物、ウミユリなどが主なものとして挙げられる。化学的成因としては、水圏に溶解した炭酸カルシウムが過飽和になり沈殿する。炭酸カルシウムの溶解度は温度、圧力、pH、共存イオンの量により変化するが、水に対する炭酸カルシウムの溶解度に影響する重要な要因はCO<sub>2</sub>量である。原子の地球の大気はCO<sub>2</sub>分圧が非常に高い状態であったため、海水に溶解したCO<sub>2</sub>が地殻から溶出したCa<sup>2+</sup>イオンと反応し、膨大な量のCO<sub>2</sub>が炭酸カルシウムとして固定化された。このように、地球の循環作用により固定化された石灰石資源を人類は利用してきた<sup>1)</sup>。

各国の石灰石の統計範囲は異なるものの、石灰石鉱業協会によるとその用途から推定して2001年の世界の石灰石生産量は約37.5億tとなる<sup>2)</sup>。Figure 1-1に各国の石灰石生産量を示す。国別にみると、米国の石灰石生産量が最も多く10.2億tで、次いで中国が8.2億と2カ国で世界の生産量のほぼ半分を占めている。日本の石灰石生産量は1.8億tと世界で3番目に石灰石生産量が多い。国内の石灰石生産量は1991年の約2.1億tをピークに減少しており、2006年では約1.7億tであった<sup>3)</sup>。石灰石鉱業協会の試算方法<sup>2)</sup>とU. S. Geological Survey<sup>4)</sup>をもとに、2006年の中国での石灰石生産量を推定すると石灰石生産量は約17.2億tと2001年と比較して倍増している。石灰石はセメント・コンクリートや鉄鋼などインフラ整備に必要な材料に使用されることがほとんどであることから、今後も発展途上国を中心としたインフラ需要の高まりにより世界の石灰石生産量は増加し続けると考えられる。

資源エネルギー庁の2009年の調査によると日本の石灰石の埋蔵鉱量は約450億tでうち可採粗鉱量は約270億tである<sup>5)</sup>。各国の石灰石埋蔵量の情報はほとんどないが、「世界の石灰石資源（東アジア編<sup>6)</sup>、アジア・オセアニア編<sup>7)</sup>」を参考に埋蔵量が明らかとなっている鉱山から概算した石灰石埋蔵量は中国千億t以上、インドネシア100億t以上、韓国400億t以上、台湾3千億t以上、インド750億t以上である。アジア地域だけをみても石灰石資源は豊富に存在しており、地球上に存在する石灰石資源は人口



**Fig. 1-1.** Worldwide limestone production in 2001<sup>2)</sup>.

増加や経済発展に伴う需要増加に対応可能な地下資源のひとつとして、今後も我々の生活を支える材料の原料として重要な役割を担うことが期待できる。

### 1-1-2 人間社会における炭酸カルシウムの役割

炭酸カルシウムはセメント、コンクリート、ソーダガラスの原料として、鉄鋼の不純物除去剤として、また食品や様々な製品のフィラーとして主に使用されている。また、炭酸カルシウムを焼成した石灰は鉄鋼、化学工業、建設、農業、非鉄金属精錬、環境浄化剤や病原菌の消毒など幅広く利用されている。このように、炭酸カルシウムは我々の生活に欠かせない資源となっている。以下に、現代の人間社会における主な炭酸カルシウムの利用方法について述べる。



#### a. セメント

現在製造されているセメントのほとんどはポルトランドセメントで、石灰石と粘土を主原料とする焼成プロセスにより作られる。石灰石、粘土、ケイ石、酸化鉄原料を粉碎、混合して 1600 °C 程度で焼成すると水硬性化合物からなるクリンカーが生成する。ポルトランドセメントはクリンカーを少量の石こうとともに細かく粉碎して得られる。セメントの性質は化学組成に影響し、クリンカー中の水硬性化合物の生成量により決まる。主要水硬性化合物にはエーライト ( $C_3S$ )、ビーライト ( $C_2S$ )、アルミネート相 ( $C_3A$ )、フェライト相 ( $C_4AF$ )がある。セメントの強度発現は水硬性化合物の水和反応による凝結と硬化により起こる。ポルトランドセメントクリンカーを 1 t 製造するのに、焼成プロセスにおいて炭酸カルシウムが熱分解して  $CO_2$  として排出されるため、約 1.5 t の原料が必要となる<sup>1)</sup>。 $CO_2$ の排出、エネルギー消費及び原料消費量を考えると、ポルトランドセメント製造は環境負荷の高いプロセスといえる。日本での石灰石出荷量のセメント製造が占める割合は 45.7 % と最も高く、2006 年において 7,900 万 t の石灰石がセメント用に出荷されている<sup>3)</sup>。2006 年において世界のセメント生産量は 25.5 億 t に及んでいる<sup>4)</sup>。

#### b. コンクリート骨材

コンクリートの構成材料はセメント、水、骨材、混和材料である。骨材はコンクリート中の約 7 割の体積を占めるため、コンクリートの品質は骨材の選定に大きく影響する。骨材として最も使用されているのは碎石、砕砂であるが、近年、石灰石骨材の需要が高まってきている。石灰石は乾燥・自己収縮が小さく、アルカリ骨材反応が起こりにくく、強度発現が大きくなるとの報告もあり、骨材として優れている。一方、耐酸性、耐摩耗性に劣ることから使用環境に十分注意が必要である。日本の石灰石骨材出荷量は 2006 年において約 4,300 万 t で石灰石の総出荷量の 24.1 % を占めている<sup>3)</sup>。米国での石灰石骨材の利用は石灰石全体の 40 % 以上を占めており、使用実績も十分であることから、今後も世界中で石灰石骨材の需要拡大が見込まれている<sup>8)</sup>。

#### c. 鉄鋼

製鉄プロセスは製銑、精錬、製鋼、圧延プロセスに分類される。石灰石は溶銑から鋼を製造する精錬プロセスで溶銑中の不純物を除去する役割を担っている。鉄鉱石を主原料とした粉状混合原料に粉状の石灰石や生石灰と燃料として粉コークスを配合し焼結

プロセスで焼結鉱が作られる。高炉では焼結鉱、塊鉱石などの主原料、溶媒剤としての石灰石、燃料及び還元剤としてのコークスから溶銑が作られる。この際、石灰石は不純物を溶けたスラグとするためにスラグの融点を低下させる働きをする。このスラグは徐冷または水砕されるが、その中で水砕スラグは高炉セメントとして再利用されている。焼結鉱製造時に溶銑 1 t に対して石灰石 159 kg、生石灰 17 kg が必要で、高炉では 2 kg の石灰石が使用される<sup>1)</sup>。鉄鋼生産時の石灰石投入量は少ないが日本の鉄生産量は年間約 1.1 億 t と多いため、2006 年において石灰石の総出荷量の 15.3 % となる約 2,400 万 t が鉄鋼生産用に消費されている<sup>3)</sup>。世界で粗鉄鋼は 2006 年において約 11.7 億 t 生産されており<sup>4)</sup>、鉄鋼製造における石灰石需要はセメントに次いで多い。

#### d. ソーダガラス

実用ガラスの 90 % 以上を占める板ガラス、容器ガラスの基本組成となるソーダライムガラスは  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  の 3 成分系である。 $\text{SiO}_2$  に  $\text{Na}_2\text{O}$  などのアルカリ金属を添加すると熔融温度が低下するが、一方で化学耐久性の低下を防ぐため  $\text{CaO}$  などのアルカリ土類金属が加えられる。この  $\text{CaO}$  源とし石灰石が用いられ、日本でのガラス用の石灰石出荷量は 2006 年で約 110 万 t である<sup>3)</sup>。

#### e. 石灰

石灰石は約 1,779 kJ/kg の吸熱反応によって分解して、生石灰と  $\text{CO}_2$  が生成する<sup>1)</sup>。生石灰を当量の 2 倍前後の水で消化すると消石灰が得られる。生石灰と消石灰は鉄鋼、化学工業、建設、農業、非鉄金属精錬、鉱山、上・下水道、公害防止、病原菌の殺菌など幅広く使用される。日本の石灰出荷量は 2006 年において約 1,100 万 t である<sup>3)</sup>。

#### f. フィラー材

フィラー用炭酸カルシウムには重質炭酸カルシウムと沈降炭酸カルシウムの 2 種類がある。重質炭酸カルシウムは石灰石を粉砕して粉末とする。沈降炭酸カルシウムは石灰石を焼結して生石灰とし、その懸濁液に  $\text{CO}_2$  を吹き込んで微細な炭酸カルシウム粉末としている。フィラーは力学的特性と機能的特性の向上に寄与し、炭酸カルシウム粉末は主として力学的特性向上を目的として使用される。その用途としては、ゴム、プラスチック、塗料、インキ、紙、食品、医療品など多岐にわたっている。

### 1-1-3 炭酸カルシウムと地球環境問題

炭酸カルシウム資源の利用は地球環境に甚大な負荷を与えている。地下資源である炭酸カルシウムは鉱山開発による環境負荷が大きい。さらに、炭酸カルシウムは熱分解されると、重量の 44 %を温室効果ガスのひとつである CO<sub>2</sub>として排出するため、地球の気候変動にも影響を与える。気候変動に関する政府間パネル (IPCC)は、2007 年に第 4 次報告書を発表し「20 世紀半ば以降に観測された世界平均気温の上昇のほとんどは、人為起源の温室効果ガス濃度の観測された増加によってもたらされた可能性が高い」ことを明らかにしている<sup>9)</sup>。人為起源の温室効果ガスに起因する気候変動問題は人類の生産活動の肥大化がもたらしたものであり、人類の生存を脅かす可能性がある。主な温室効果ガスである CO<sub>2</sub>の排出を削減することは 1997 年の気候変動枠組条約第 3 回締約国会議 (COP3)で国際的に合意され、2008～2012 年で 1990 年に比べて付属書 I 締約国全体で少なくとも 5.2 %、日本でも 6 %の削減目標を掲げている。

セメント、鉄鋼の製造などに利用された炭酸カルシウムはすべて熱分解し CO<sub>2</sub>が排出される。日本の石灰石用途別使用量から CO<sub>2</sub>排出量を推定すると約 0.45 億 t となり、これは 2006 年の日本の CO<sub>2</sub>排出量約 13 億 t の 3.5 %になる。2006 年の世界の温室効果ガス排出量 (CO<sub>2</sub>換算)は約 280 億 t であり<sup>10)</sup>、世界のセメント・鉄鋼生産量から求めた原料由来の CO<sub>2</sub>排出量は約 16 億 t と 5.4 %を占める。さらに、焼成などの製造プロセスのためのエネルギー消費を考えると炭酸カルシウムの現在の利用法は多大な環境負荷をかけている。ポルトランドセメント製造では、炭酸カルシウムの熱分解にともない大量の熱量が必要で、キルン表面から大量にふく射熱が放出されることなどにより、実際のロータリーキルンによるクリンカー焼成では熱効率が 50 %程度となる。そのため、セメント 1 t 当たりの CO<sub>2</sub>排出量原単位は 789 kg となる<sup>11)</sup>。ただし、日本のセメント製造のエネルギー効率は世界トップレベルあり、セメントの中間製品であるクリンカー 1 t を作るのに必要なエネルギー指数を日本の場合 100 とすると、ドイツで 116、米国で 155、中国で 159 である<sup>11)</sup>。高炉セメントの製造ではセメント 1 t 当たりの CO<sub>2</sub>排出量原単位は 481 kg となり、CO<sub>2</sub>排出の削減に貢献できるが、高炉セメントのもともとの原料は炭酸カルシウムであるため、CO<sub>2</sub>排出量全体の削減に大きく貢献できるとはいえない。製鉄プロセスにおいて、鉄銑 1 t 当たり CO<sub>2</sub>排出原単位は 560 kg である。日本の製鉄技術は省エネ性能に優れており、鉄 1 t をつくるのに必要なエネルギー指数は日本を 100 とすると、ドイツで 112、中国で 123、米国で 130 である<sup>11)</sup>。セメント、鉄鋼の需要は発展途上国を中心に増加の一途をたどっているが、インフラ整備に欠かせない材

料であるため、CO<sub>2</sub>削減には先進国の優れた技術の移転などが求められる。

セメント、製鉄、エネルギーなどの分野における大規模な事業所では排出された CO<sub>2</sub> を地下に貯留する技術が CO<sub>2</sub>削減に大きく貢献すると考えられる。エネルギーを使用して炭酸カルシウムから有用な部分を取り出し、廃棄された CO<sub>2</sub> はさらにエネルギーを使用して回収される。しかし、現代社会ではほとんどのエネルギー源を化石燃料から供給していることを考えると、これまで続けてきた地下資源型の社会から脱却することはできない。持続可能な社会を形成するために、地球上のありふれた資源のひとつである炭酸カルシウムの新しい利用法を開発することが求められる。

## 1-2 炭酸カルシウムの性質

ここでは、炭酸カルシウムの新しい利用法を考えるために、炭酸カルシウムの性質について述べる。炭酸カルシウムの多形であるカルサイト、アラゴナイト、バテライトについて、それぞれの合成法や物性、用途などを示す。

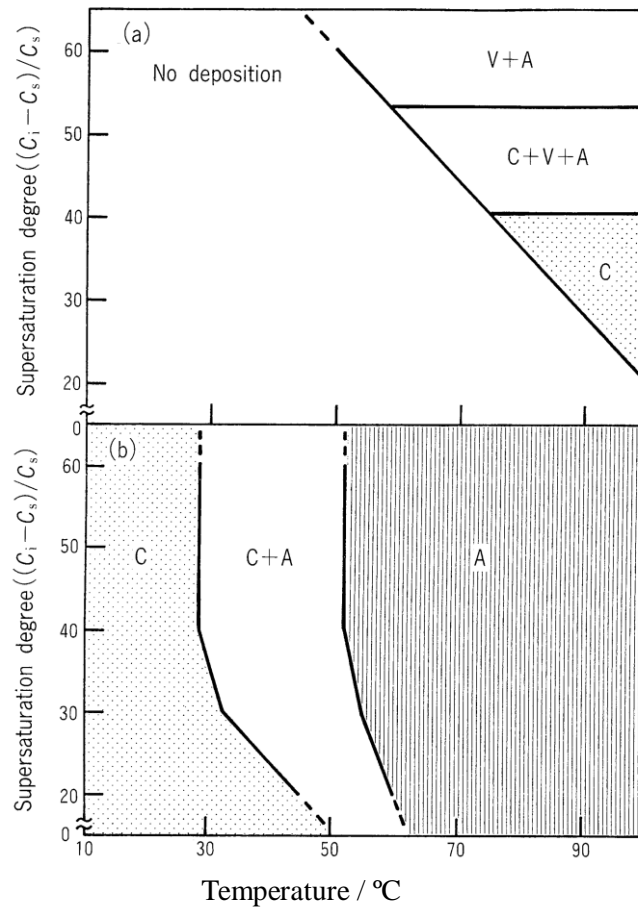
### 1-2-1 炭酸カルシウムの多形

炭酸カルシウムには6つの多形があり、そのうち無水の炭酸カルシウムにカルサイト、アラゴナイトとバテライトがある。Table 1-1 に炭酸カルシウムの多形の結晶学的に特徴を示す<sup>1)</sup>。炭酸カルシウムの合成方法には、水酸化カルシウム懸濁液に  $\text{CO}_2$  を反応させる、 $\text{Ca}^{2+}$  イオンを含む溶液と  $\text{CO}_3^{2-}$  イオンを含む溶液を反応させる、炭酸水素カルシウム溶液を加熱する、非晶質炭酸カルシウムを結晶化するなどの方法がある。カルサイトの工業的製造法はほとんど石灰乳の炭酸化により行われ、高 pH 側の高過飽和状態からカルサイト微粒子を合成している。

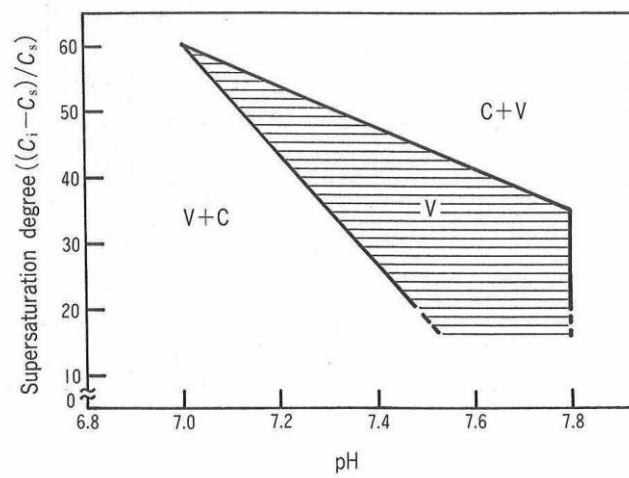
Figure 1-2, 3 にカルサイト、アラゴナイト、バテライトの大型結晶を得る方法として、pH6 付近で  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  溶液をゆっくり加熱して、その脱炭酸反応による炭酸カルシウム合成法を示す<sup>1, 12)</sup>。炭酸カルシウム懸濁液に  $\text{CO}_2$  ガスを吹き込んで得られる飽和溶液を加熱すると、 $\text{HCO}_3^-$  が熱解離して  $\text{CO}_2$  として放出されるため、炭酸カルシウムの析出反応が進行する。攪拌なしで行った場合、50 °C から過飽和度が低下しバテライト、アラゴナイト、カルサイトの混合相が析出する。一方、攪拌を行うことで、30 °C 以下でカルサイト、60 °C 以上ではアラゴナイトの単一相が生成する。バテライトの単一相を得る方法として、昇温速度を速め、pH 調整のためにアンモニア溶液を添加する方法が取られる。また、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  の濃度、温度、pH、 $\text{CO}_2$  の吹き込み速度及び攪拌速度を調整することで、粒子形状の制御が可能である。

**Table. 1-1.** Crystal structures of  $\text{CaCO}_3$  polymorph<sup>1)</sup>.

		$\text{CaCO}_3$		
		Calcite	Aragonite	Vaterite
Crystal system		Hexagonal (Rhombohedral)	Orthorhobic	Hexagonal
Lattice	a	4.989	4.9614	4.13
constant	b	4.989	7.9671	4.13
(Å)	c	17.062	5.7404	8.48



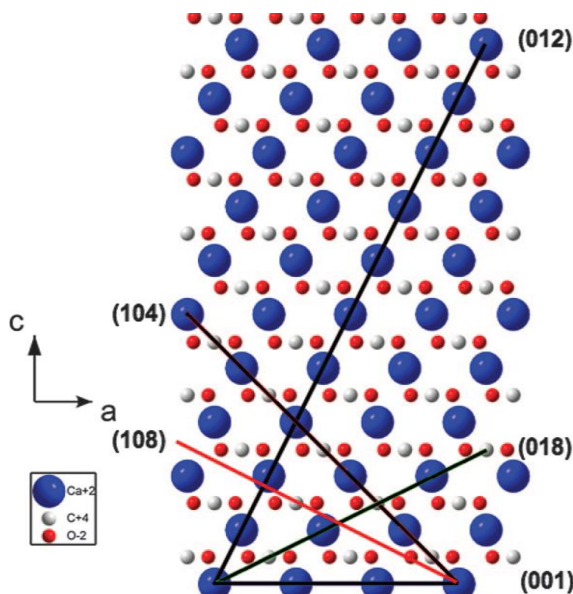
**Fig. 1-2.** Effect of heating temperature and supersaturation degree of calcium hydrogencarbonate solution of formation region of modification of calcium carbonate. (a) No stirring, (b) Stirring. C: Calcite, A: Aragonite, V: Vaterite.<sup>12)</sup>



**Fig. 1-3.** Formation region of vaterite. C: Calcite, V: Vaterite.<sup>12)</sup>

### a. カルサイト

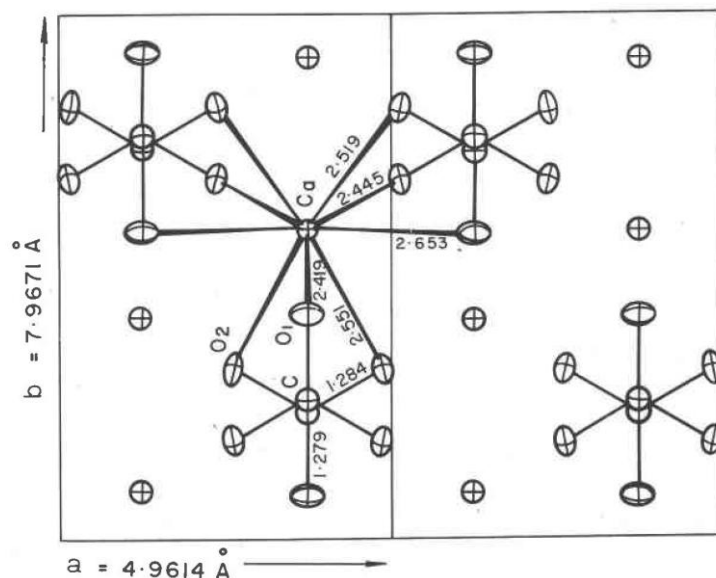
常温・常圧で安定に存在する炭酸カルシウムの多形はカルサイトであり，自然から産出される炭酸カルシウムのほとんどがカルサイトの結晶形をとる．結晶構造は NaCl の面心立方格子を対角線方向に押しつぶした菱面体格子で， $\text{Na}^+$  イオンの代わりに  $\text{Ca}^{2+}$  イオンが， $\text{Cl}^-$  イオンの代わりに  $\text{CO}_3^{2-}$  イオンが配列している．Figure 1-4 にカルサイトの結晶格子の模式図を示す．カルサイトの菱面体格子における(111)面は  $c$  軸に垂直な  $\text{Ca}^{2+}$  イオン層と  $\text{CO}_3^{2-}$  イオン層とが交互に配列する層状配列となっている．この面は  $\text{CO}_3^{2-}$  イオンが  $c$  軸に対して直角方向に配列し，きわめて安定な面を形成しているが，その負の電荷に水溶液中から  $\text{Ca}^{2+}$  イオンが吸着するため，表面は常に正に帯電している．一方， $c$  軸方向に平行な(110)面では  $\text{Ca}^{2+}$  層と  $\text{CO}_3^{2-}$  層が側面に露出しているので，(001)面より表面エネルギーが高い．天然に最も多くみられるカルサイトは生産量の多いセメント，鉄鋼の主原料となっている．また，カルサイトを直接利用する方法として，骨材やフィラー材などがある．



**Fig. 1-4.** Calcite lattice in hexagonal axes on the  $c$ - $a$ -plane<sup>13)</sup>.

### b. アラゴナイト

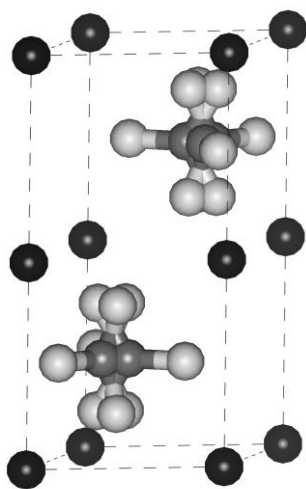
アラゴナイトはアラレ石，貝殻の骨格などとして天然にみられるものの，常温・常圧では準安定相であり，加熱により 470 °C 程度でカルサイトに転移する．Figure 1-5 にアラゴナイトの結晶格子を示す．アラゴナイトの結晶構造は斜方晶で， $\text{Ca}^{2+}$  イオンは六方最密格子が  $c$  軸方向に少し圧縮された形で配列している．生物はたんぱく質とアラゴナイトの複合体を作り高強度材料として利用している．アラゴナイト結晶の形態がファイバー状であることから，繊維強化材料としての利用が考えられている．



**Fig. 1-5.** Aragonite lattice in hexagonal axes on the b-a-plane<sup>14)</sup>

### c. バテライト

バテライトは天然にほとんど存在せず、魚類の耳石、腹足類の外骨格などごく一部の生物利用に限られる。バテライトは常温・常圧では不安定で、水が存在すると容易にアラゴナイト、カルサイトとなる。Figure 1-6 にバテライトの結晶格子を示す。バテライトの結晶構造は六方晶に属し、六方表示でカルサイトの  $\text{CO}_3^{2-}$  イオンの平面構造は立体(0001)面に平行であるが、バテライトは(0001)面に垂直である。バテライト結晶の球状形態を活かした充填剤としての利用が考えられているが、常温・常圧では不安定であるため応用利用が難しい。



**Fig. 1-6.** Crystal structure of vaterite<sup>15)</sup>.



### 1-2-2 炭酸カルシウムの熱化学的性質

ギブスエネルギーは自発的に減少しようとし、ギブスエネルギーの変化が負の場合、化学反応は自発的に進行する。化学反応におけるギブスエネルギー変化 ( $\Delta G$ )はエンタルピー変化 ( $\Delta H$ )およびエントロピー変化 ( $\Delta S$ )と次式の関係がある (T:温度)。

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

熱力学データによると<sup>16)</sup>、アラゴナイトからカルサイトへの転移反応の標準ギブスエネルギーの変化は-1.0 kJ/mol、バテライトからカルサイトへの転移反応の標準ギブスエネルギーの変化は-3.0 kJ/mol となり、カルサイトへの転移反応はともに負の値をとる。標準状態 (25 °C, 10<sup>5</sup> Pa)において炭酸カルシウムはカルサイトの結晶形が熱力学的に安定相となる。

バテライトは常温・常圧では不安定相で、水が存在しなければ比較的安定であるが、500 °C 付近でカルサイトへ転移することが知られている<sup>17)</sup>。この転移反応の活性化エネルギーは約 376.56 kJ/mol であると報告されている<sup>18)</sup>。水が存在する場合、バテライトまたはアラゴナイトは水に溶解して、カルサイトが析出する溶解・析出反応により安定相へ変化し、カルサイトの析出が律速段階と考えられている<sup>18)</sup>。バテライトと水の反応によりカルサイトが析出するには、70 kJ/mol の活性化エネルギーが必要となるとされているが<sup>19)</sup>、他の論文では活性化エネルギーが 55 kJ/mol<sup>20)</sup>または 155 kJ/mol<sup>21)</sup>と報告されている。アラゴナイトからカルサイトへの活性化エネルギーは 240 kJ/mol が必要となることが報告されている<sup>22)</sup>。

### 1-2-3 炭酸カルシウムの溶解度

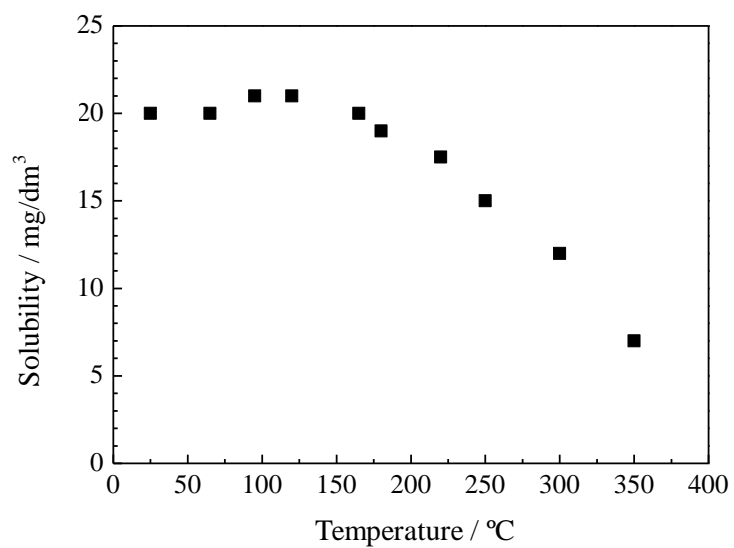
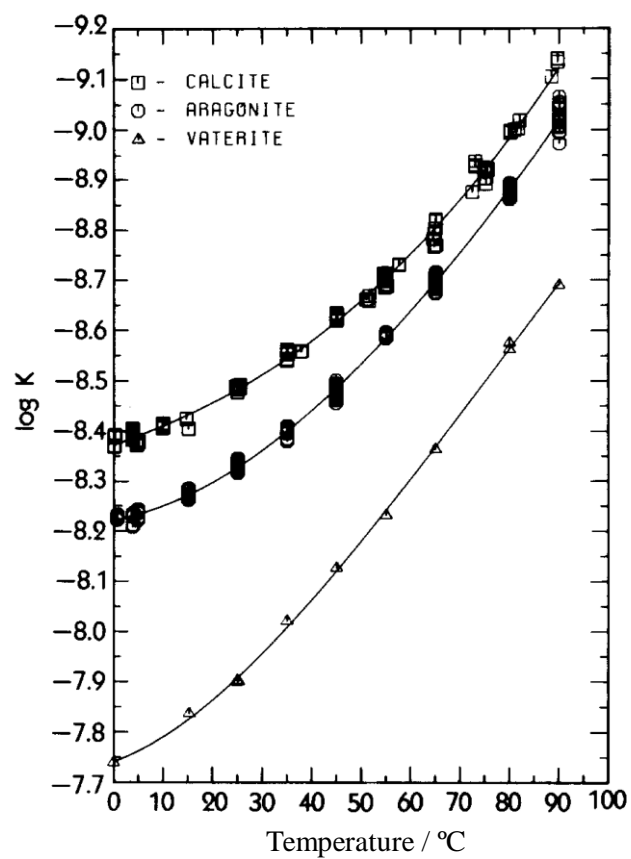
炭酸カルシウムの多形の溶解度積 (K)と温度 (T)との関係式はそれぞれ次式で表される<sup>23)</sup>。

$$\text{Calcite: } \text{Log}K_C = -171.9065 - 0.077993T + 2839.319/T + 71.595 \log T$$

$$\text{Aragonite: } \text{Log}K_A = -171.9773 - 0.077993T + 2903.293/T + 71.595 \log T$$

$$\text{Vaterite: } \text{Log}K_V = -172.1295 - 0.077993T + 3074.688/T + 71.595 \log T$$

Figure 1-7 に溶解度積の温度変化を示す。温度増加に対して炭酸カルシウムの多形の溶解度は減少し、特にバテライトの溶解度は温度に大きく影響する。また、カルサイトの溶解度は、実験的に得られた 25~350 °C の範囲での溶解度の変化から、180 °C まではほとんど変化しないが、それ以上の温度で低下することがわかっている<sup>24)</sup>。炭酸カルシウムの溶解度は pH, CO<sub>2</sub> 分圧に影響することが知られており、炭酸カルシウムは酸性溶液に溶けやすく、CO<sub>2</sub> 分圧の増加により炭酸カルシウムの溶解度は増加する<sup>25)</sup>。



**Fig. 1-7.** Solubility for calcite, aragonite and vaterite between 0 and 90 °C (above)<sup>23)</sup> and solubility of calcite between 25 and 350 °C (below)<sup>24)</sup>.

### 1-3 炭酸カルシウムを利用した材料開発

ここでは、炭酸カルシウムの主な利用方法について述べる。

#### 1-3-1 炭酸カルシウム固化体

炭酸カルシウムから脱炭酸過程を経ず、直接固化体を合成できれば、環境低負荷材料としてパネルやブロックなどの建材、路盤材やタイルなどの舗装材、大理石や珊瑚のような装飾材、護岸・藻礁・漁礁などに利用できる生物親和性が高い材料などへの用途の他に、担体、フィルター、土壌改良材、通水材、断熱材など機能材料への応用が期待できる。焼結法により炭酸カルシウム粉末から炭酸カルシウム固化体を合成する方法が考えられるが、通常の焼結法では分解温度以上となり炭酸カルシウムは  $\text{CO}_2$  と酸化カルシウムに分解する。そのため、炭酸カルシウム固化体を合成する方法としては、有機物や無機物をバインダーとして利用する方法、高压条件下で炭酸カルシウムの分解を抑制した焼結法、水熱法を用いた液相焼結法などが考えられている。

有機物のバインダーを用いた固化方法として、不飽和ポリエステルやアクリル系高分子樹脂に炭酸カルシウムなど無機物の粉末を練り込み、押出成形により固化体を合成する報告がされている (特開平 5-239329, 特開平 5-339460)。しかし、高分子と炭酸カルシウムの複合材料において、炭酸カルシウムは高分子の充填剤として利用されることが多く<sup>26,27)</sup>、固化体の主材としての利用はされていない。無機バインダーを用いた炭酸カルシウムの固化体の合成方法として、セメントを利用した炭酸カルシウムとガラス粉末の固化により、 $\sim 7.7 \text{ MPa}$  の曲げ強度を示す固化体の合成方法が報告されている<sup>28)</sup>。

高压を利用し、 $\text{CO}_2$  分圧を上げることで高温での炭酸カルシウムの分解を抑制し、焼結により固化体を合成する方法が報告されている (特開平 4-228464)。炭酸カルシウム粉末を  $4 \text{ MPa}$  以上の高压下で  $1280^\circ\text{C}$  に加熱することにより熔融し、高压状態を保ったまま冷却固化することにより炭酸カルシウム固化体が得られる (特開平 9-25154)。アルゴンガス雰囲気の高圧等方圧成形 (HIP) により、炭酸カルシウムを  $600\sim 800^\circ\text{C}$  で分解せずに焼結させることが可能となる<sup>29,30)</sup>。焼結助剤として  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  や  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を添加した HIP による炭酸カルシウムの焼結方法が報告されている<sup>31,32)</sup>。

水熱ホットプレス法は低温焼結法として、高温で分解してしまう水和物、炭酸塩、水酸化物などを固化することができる<sup>33)</sup>。アルカリ条件の水熱ホットプレスにより炭酸カルシウム表面が水酸化カルシウムと炭酸ナトリウムに分解し、粒子間にネックを形成する低温焼結反応が進行することを利用した固化方法が報告されている。カルサイト粉末

を 10 M NaOH, 300 °C, 25 MPa の条件で水熱ホットプレス法により固化すると, 圧縮強度で 26.4 MPa の強度が得られる<sup>34)</sup>. さらに, 炭酸マグネシウムを混合して同条件で処理することで, 最大 44.3 MPa の圧縮強度が得られる<sup>35)</sup>. また, 常温・常圧下で炭酸カルシウムの準安定相であるバテライトまたはアラゴナイトを用いカルサイトへの溶解・析出反応を利用した固化方法が報告されている. バテライト粉末を 50 °C, 40 MPa の条件で水熱ホットプレス処理することで約 3.0 MPa の引っ張り強度を持つ固化体を得られる<sup>36)</sup>. アラゴナイト粉末を 175 °C, 40 MPa の条件で水熱ホットプレス処理すると引っ張り強度で約 3.0 MPa とバテライト固化体と同程度の強度を示す固化体を得られる<sup>37)</sup>.

炭酸カルシウムの固化方法として, カルサイト粒子を反応させるために, 表面のみを焼成したカルサイト (800 °C, 3 h) と石英との 200 °C の飽和水蒸気圧下での水熱固化が検討されている<sup>38)</sup>. 水熱処理後の固化体の曲げ強度は約 9.0 MPa となる. 処理前後の脱炭酸量から, カルサイトが反応していることが明らかにされている. また, 炭酸カルシウムとシリカ原料を用いた 280 °C の飽和水蒸気圧下での水熱固化が試みられている. カルサイトと非晶質シリカを重量比 80 : 20 で混合し 280 °C, 10 時間の水熱処理で曲げ強度 3.9 MPa の固化体を得られる (特開平 09-86921). また, シリカ原料の溶解度を高めるためにアルカリ添加をすることで, 200 °C, 5 時間の水熱処理で 3.9 MPa の曲げ強度を示す固化体を得られる (特開平 07-267757). この際, 廃棄物を利用する試みが行われており, スラグを用いた場合, 同条件で 13.3 MPa の曲げ強度を持つ固化体を得られている. カルサイト粒子の溶解度を増加させるために, 焼結助剤として LiF とともに焼成する試みが報告されている. カルサイトと LiF を 540 °C, 2 h の条件で焼成した後, 200 °C の水熱処理により曲げ強度 11.2 MPa の固化体を得ることができる (特開平 08-175882).

### 1-3-2 炭酸カルシウムの粒子形態を活かした利用

炭酸カルシウムの粒子形態は多形により様々な晶癖を持つ. カルサイト結晶は長柱状, 薄卓状, 六方状, 斜方六面体や紡錘状の形態をとる. アラゴナイト結晶は平行な側面を有し, アスペクト比の大きい柱状の形態をとる. バテライト結晶は球状になることが知られている. 粒子形態を制御した炭酸カルシウムはゴム, 樹脂, 塗料, 製紙, インキ, シーラントなどに充填材あるいは補強材として広く利用されている.

ゴムやプラスチックなどの高分子は無機材料をフィラーとして複合化することで, 耐

熱性や強度などの機能性の強化が期待できる。フィラーはその形態が複合材料の機能発現に影響する。近年、炭酸カルシウムの形態制御の研究が盛んに行われており、粒子形状やサイズを制御した炭酸カルシウムの利用が検討されている。粒子サイズが 20~200 nm の立方状のカルサイトコロイド粒子は、比表面積が大きいいため、ゴムやプラスチックの補強効果を高める (特開平 07-33433)。カルサイトの板状粒子は、製紙表面コート用やチューインガムの充填剤として利用される (特開 2003-277049)。アラゴナイト針状粒子はプラスチックの補強用として用いられている (特開 2002-23529)。アラゴナイトの微細針状粒子が凝集した粒状粒子はポーラスな構造を活かして印刷インキの吸収フィラーとしての用途が考えられる (特開 2008-231613)。球状フィラーは流動性、分散性に優れ、異方性がないため材料加工がしやすくなるという特性を持つため、バテライト球状粒子の活用が期待されるが、バテライトは不安定であるため実用化は困難である。

### 1-3-3 炭酸カルシウム多孔体

多孔質固化体は漁礁・藻礁造成用、水質浄化用、通水性舗装用の石材や水硬栽培用ベース材、浄水用フィルター、土壌改良材、触媒担体など様々な用途に利用できる。セメントやケイ酸カルシウム水和物に含まれるアルカリ成分が環境中に流出すると、生態系に影響を与えることが懸念されるため、カルシウム材料を炭酸化により中性化をし、炭酸カルシウムを主材とした多孔質材料が合成されている。例えば、スラグなどの未炭酸化カルシウム含有原料を成形した後、炭酸ガスを吹き込むことにより生成する炭酸カルシウムをバインダーとして炭酸カルシウム多孔質固化体が合成できる (特開 2001-253785)。消石灰の炭酸化反応により微細な炭酸カルシウムが生成し、気孔量が増加することが知られている<sup>39)</sup>。消石灰成形体の炭酸化による強度発現について、消石灰の表面に生成したカルサイト層がバインダーとして作用することで強度が増加し、すべてカルサイト化することでさらに強度が増加することが報告されている<sup>40)</sup>。

炭酸カルシウム粉末とポリ乳酸にワックス成分を混合し押し固めて、100~150 °C の加熱によりワックス成分を除去することで炭酸カルシウム多孔体を合成する手法が考えられている (特開 2004-8438)。炭酸カルシウムを主な構成成分とするウニの骨格をテンプレートとして得たスポンジ状のポリマー基盤上に炭酸カルシウムを析出させた、多孔体の合成方法が報告されている<sup>41, 42)</sup>。ポリマー基盤はウニの骨格をテンプレートとして使い、methyl methacrylate と ethyl acrylate のモノマー溶液から、N, N',-azobisisobutyronitrile を重合開始剤として 60 °C、24 時間の処理で合成できる。合成手順としては、まず、ウ

ニ骨格のテンプレートを塩酸処理により除去することで、スポンジ状のポリマー基材が得られる。次に、U 字管にポリマー基材を封入し、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンと  $\text{CO}_3^{2-}$ イオンを含む溶液を同時に投入することにより、炭酸カルシウムが析出する。ポリマー基材をクロロホルムにより除去することで、炭酸カルシウム多孔体を合成することができる。

#### 1-3-4 炭酸カルシウム蛍光体

蛍光体の母剤は主に無機化合物結晶であり、リン酸塩、硫化物、タングステン酸塩などが実用化されている。蛍光体の付活剤として希土類元素の **Eu**, **Ce** や重金属元素の **Sb**, **Mn** などが使用される。母材に対する付活剤の導入は配位数、結晶構造などの条件により制限される。近年、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンのイオン半径に近い有効な付活剤が多く存在することから、カルシウム化合物が注目されている。特に、母材として安価な炭酸カルシウムについて研究されており、前駆体となる非晶質炭酸カルシウムが結晶化する際に、形態制御ができること炭酸カルシウム内に陽イオンを取り込むことができることを利用している。

カルサイト型の炭酸カルシウムに対する付活剤として  $\text{Sn}^{2+}$ を用いることにより青色の発光をする蛍光体を見出している<sup>43)</sup>。続いて、付活剤として  $\text{Mn}^{2+}$ と  $\text{Pb}^{2+}$ とを併用すると、赤色の発色をする蛍光体が見出されている。上記2種の蛍光体は、いずれも水銀原子から放出される、波長が 254 nm 付近の紫外光の照射を受けて発光する。一方、バテライト型の結晶構造を有する炭酸カルシウム質の蛍光体の研究も行ない、付活剤として  $\text{Ce}^{3+}$ および  $\text{Mn}^{2+}$ を使用した炭酸カルシウムが、ブラックライトと呼ばれる波長 300~450 nm の近紫外光で赤色の蛍光を発することを見出した<sup>44)</sup>。付活剤として  $\text{Ce}^{3+}$ とともに  $\text{Tb}^{3+}$ を使用した炭酸カルシウムは、ブラックライトによる近赤外光照射により 545 nm 付近に発色ピークをもつあざやかな緑色の蛍光を発する。バテライト型の結晶構造を有する  $\text{Eu}^{3+}$ 付活炭酸カルシウムが、ブラックライト照射により 3 原色を発光する蛍光体を得ることが報告されている<sup>45)</sup>。

#### 1-4 炭酸カルシウムが拓く持続可能な社会

地下資源を最大限に利用することが持続可能社会を構築する上での課題であり、炭酸カルシウムの果たす役割も考えていく必要がある。地下資源に乏しい我が国では、資源やエネルギーを持続可能な形で利用する循環型社会の形成が進められ、それを推進するための技術開発が行われてきた。近年では、元素戦略に基づき希少資源をできるだけ使用しないナノテクノロジーによる材料設計により、ありふれた元素や材料を用いた材料開発が注目されている。また、希少資源や有害元素などを代替するための材料技術が盛んに研究されるようになった。元素戦略のひとつであるありふれた元素を利用するユビキタス元素戦略は、豊富に存在し（クラーク数の大きい O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, C など）、環境低負荷な元素、資源供給において時間的、空間的な制限を受けない（可採年数、地域偏在性や社会情勢に影響されない）元素を用いた材料開発と位置付けられる。一方で、我が国で自給可能な資源であり、地球上に広く分布している炭酸カルシウムを有効利用する戦略は考えられていない。

また、人間活動の肥大化により起こる環境問題についても考える必要がある。人間活動の肥大化により気候変動、資源、エネルギー、化学物質、廃棄物、生物多様性などの環境リスクが高まっている。そのため、材料製造においては資源やエネルギーを有効的に利用し、廃棄物は再利用することが求められる。さらに、資源・エネルギーの開発や化学物質の流出による環境負荷が自然の自浄作用を超えると、人体への健康被害だけでなく生態系に悪影響を及ぼすため、人為的な修復や浄化が求められる。人の健康や生物へ影響を与える重金属などの有害物質の除去や生態系の修復のために生物の生息場を提供することが考えられている。また、人間活動の変化は新たな問題を誘発してきた。例えば、省エネルギーを目的として住宅が高気密・高断熱を重視したため、住環境において快適な空間を保つために湿度の制御やシックハウス症候群の原因物質となる揮発性有機物質（Volatile Organic Compounds, VOC）の除去が必要になっている。

炭酸カルシウムの利用法として、近い将来に実現されるべき持続可能社会に向けて、より環境低負荷なプロセスでの材料開発が求められる。炭酸カルシウムの多くは、セメント・鉄鋼の原料として用いられるが、それらの製造において焼成プロセスが不可欠となるため、炭酸カルシウムの分解による大量の  $\text{CO}_2$  発生のため環境負荷が高くなる。焼成プロセスを用いない炭酸カルシウムからの材料製造プロセスは環境に対するひとつの解と考えられるが、炭酸カルシウムを分解せずに直接利用した材料はフィラー材や骨材など一部に限られている<sup>1, 8)</sup>。一方、炭酸カルシウム固化体の合成の報告は極めて限

定されるが、例えば、炭酸カルシウムの反応性を高めるため高温・高圧のプロセスが用いられるなど、環境低負荷とはいえない。また、準安定相であるアラゴナイトやバテライトを利用することで反応温度を低くすることが考えられている<sup>36,37)</sup>が、常温・常圧で安定なカルサイトを利用する場合、環境低負荷なプロセスで反応させることは難しい。炭酸カルシウムの多孔体を合成することも検討されているが、炭酸カルシウムから直接多孔体を合成する報告はない。低エネルギーで炭酸カルシウムから固化体や多孔体などの材料合成できれば、非常に価値のある環境低負荷型材料と成り得る。

水熱プロセスは環境低負荷な材料合成プロセスとして注目されている<sup>46,47)</sup>。水は大気圧下では 100 °C 以上では気体となるが、圧力をかければ水の状態のままで 100 °C 以上にすることができる。374 °C 付近では液体とも気体とも区別がつかない状態となり、この状態の水は超臨界水といわれる。水の臨界点以下でその温度に近い水の状態を亜臨界水といい、水の飽和水蒸気圧下では 300 °C 付近で水のイオン積が最大値を示し、難分解性物質の分解などに利用されるほど反応性の高い溶媒となる。Figure 1-8 に水のイオン積の温度変化を示す<sup>48)</sup>。飽和水蒸気圧下での水のイオン積は 100~300 °C で常温・常圧の場合と比較して高くなることから、炭酸カルシウムの反応性を高めるために、反応溶媒として沸点以上の高温高圧水の利用が考えられる。環境低負荷なプロセスである高温高圧水を利用した水熱プロセスによる、地球上でありふれた資源である炭酸カルシウムを出発原料とした材料合成は、近い将来、実現する持続可能社会の構築の一助になると考えられる。

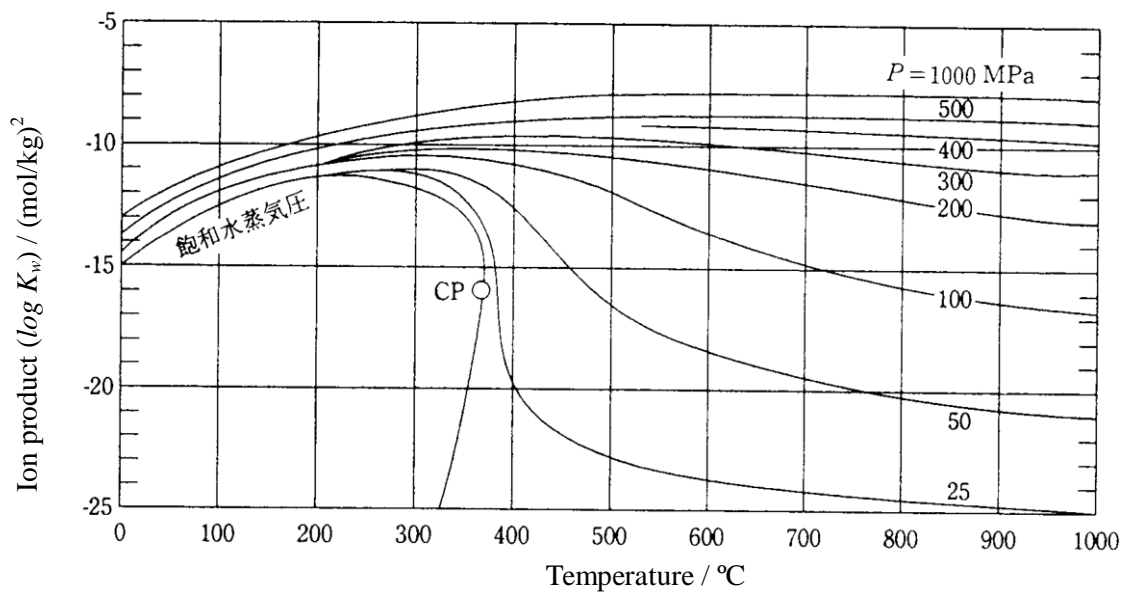


Fig. 1-8. Ion product for water varies with temperature<sup>48)</sup>.



## 1-5 本研究の目的

本研究は、持続可能社会に向けて、大量に存在する炭酸カルシウムを可能な限り環境低負荷で処理することで高機能材料を合成するための基礎的知見を得ることを主たる目的とした。特に、環境低負荷なプロセスである 200 °C 程度までの飽和水蒸気圧下の水を利用し、地球上でありふれた資源である炭酸カルシウムからの新しい材料合成法を開発することを目的とした。

第 2 章では、カルサイトとガラス粉末から高温高压水を用いた水熱プロセスにより、カルサイトとガラスを反応させて固化体を合成することを検討した。水熱条件下でカルサイトを反応させることは難しい。一方、ガラスは水熱下での反応性が高い材料であり、水熱プロセスによるガラスからの材料合成法が報告されている<sup>49, 50)</sup>。また、ガラスと  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を主成分としたセメント廃材から 100 °C の水熱処理により、吸着材として利用できるトバモライトの合成などが報告されている<sup>51)</sup>。カルサイトとガラスを利用した材料合成方法としては、セメントによるカルサイトとガラス粉末の固化が報告されているが<sup>52)</sup>、水熱プロセスによるカルサイトとガラスの反応はまだ明らかになっていない。200 °C の飽和水蒸気圧下での水熱処理によりカルサイトとガラスを反応させて、固化体を合成することを考えた。

第 3 章では、水熱下でカルサイトと比表面積が大きく高い反応性を有するアモルファスシリカを利用し、カルサイトを主材とした多孔体の合成を検討した。炭酸カルシウム多孔体の合成例として、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の炭酸化<sup>53)</sup>や基材上に溶液から晶析させる手法<sup>54)</sup>が報告されているが、炭酸カルシウムから直接多孔体を合成した報告はない。粉末から直接多孔体を合成する方法として、 $\text{SiC}$  粉末を焼成することで、表面に形成された  $\text{SiO}_2$  非晶質層をバインダーとした  $\text{SiC}$  多孔体の合成が報告されている<sup>55)</sup>。本章では、200 °C の飽和水蒸気圧下での水熱処理によりカルサイト表面に  $\text{SiO}_2$  反応層を形成させて、その反応層同士を介して強度発現させることを考えた。

第 3 章でカルサイトとシリカゲルの成形体を 200 °C の飽和水蒸気圧下で水熱処理すると、高シリカゼオライト SSZ-24 とケイ酸カルシウム水和物 K-phase が生成することを明らかにした。そこで、第 4 章では、カルサイトを用いた SSZ-24/K-phase 複合体の水熱合成を検討した。これまでの SSZ-24 の合成には有機塩基添加系が報告されているが<sup>56)</sup>、無機物添加系の SSZ-24 の合成は報告されていない。カルサイトを用いた高シリカゼオライト SSZ-24 の水熱合成はまったく新しい合成手法となる。カルサイトを反応場として SSZ-24 と K-phase を析出させることで、析出物の生成場を制限し、SSZ-24 と

K-phase が複合化した材料の合成を考えた。

第 5 章では、これまでに合成されていないバテライト多孔体の合成を検討した。ハンドリング可能な強度を持つバテライト多孔体を合成できれば、バテライトのリンを水酸アパタイトとして固定化する機能<sup>57)</sup>を活かして、吸着カラム充填材などへの応用が期待できる。バテライトを材料合成の出発物質とすることや材料として利用する場合、バテライトは水が存在すると、溶解・析出反応により容易にカルサイトとなることが問題となる<sup>18)</sup>。バテライト多孔体を合成するために、バテライトからカルサイトが析出するために必要な活性化エネルギーよりも低い活性化エネルギーで溶存カルシウムとシリカからの析出反応が進行する高シリカ含有のケイ酸カルシウム水和物を生成させることを考えた<sup>58,59)</sup>。200 °C の飽和水蒸気圧下での水熱処理により、バテライトの表面から高シリカ含有のケイ酸カルシウム水和物を析出させて、バテライト粒子同士のバインダーとして作用させることによるバテライト多孔体の合成を検討した。

## 参考文献

- 1) 無機マテリアル学会, セメント・セッコウ・石灰ハンドブック (1995).
- 2) 石灰石鉱業協会, 石灰石, 341, 40-44 (2006).
- 3) 石灰石鉱業協会, 統計資料 石灰石生産量および用途別出荷量推移  
<http://www.limestone.gr.jp/doc/index.htm>
- 4) U. S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, pp. 41, 83 (2009).  
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>
- 5) 経済産業省 資源エネルギー庁, 統計情報 埋蔵鉱量統計調査 統計表一覧 (2009).  
<http://www.enecho.meti.go.jp/info/statistics/maizo/result-2.htm>
- 6) 石灰石鉱業協会, 世界の石灰石資源 東アジア編 (1996).
- 7) 石灰石鉱業協会, 世界の石灰石資源 アジア・オセアニア編 (2000).
- 8) R. Takagi, M. Yoshimoto, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, 16, 191-197 (2009).
- 9) 環境省, IPPC 第4次評価報告書について (2007).  
[http://www.env.go.jp/earth/ipcc/4th\\_rep.html](http://www.env.go.jp/earth/ipcc/4th_rep.html)
- 10) International Energy Agency, CO<sub>2</sub> Emissions from Fuel Combustion *Highlights*, pp.44 (2010).  
<http://www.iea.org/co2highlights/>
- 11) 日本経団連, 環境自主行動計画 [温暖化対策編], pp. 15 (2010).  
<http://www.keidanren.or.jp/japanese/policy/vape/index.html>
- 12) Y. Kojima, A. Sadotomo, T. Yasue, Y. Arai, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **100**, 1145-1153 (1992).
- 13) B. Pokroy, M. Kapon, F. Marin, N. Adir, E. Zolotoyabko, *Applied Physical Science*, **104**, 7337-7341 (2007).
- 14) J. P. R. D. Villiers, *American Mineralogist*, **56**, 758-767 (1971).
- 15) J. Wang, U. Becker, *American Mineralogist*, **94**, 380-386 (2009).
- 16) Y. A. Chang, N. Ahmad, Thermodynamic data on metal carbonates and related oxides, pp. 52-69 (1982).
- 17) T. Yamaguchi, K. Murakawa, *the Society of Materials Science*, **30**, 856-860 (1981).
- 18) M. S. Rao, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **46**, 1414-1417 (1973).
- 19) T. Ogino, T. Suzuki, K. Sawada, *Journal of Crystal Growth*, **100**, 159-167 (1990).
- 20) D. Kralj, L. Brecevic, J. Kontrec, *Journal of Crystal Growth*, **177**, 248-257 (1997).
- 21) P. G. Koutsoukos, C. G. Kontoyannis, *Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions 1*, **80**, 1181-1192 (1984).

- 22) J. L. Bischoff, W. Hole, *American Mineralogist*, **54**, 149-155 (1969).
- 23) L. N. Plummer, E. Busenberg, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 1011-1040 (1982).
- 24) G. W. Morey, *American Mineralogist*, **47**, 1456-1460 (1962).
- 25) J. Y. Gal, J. C. Bollinger, H. Tolosa, N. Gache, *Talanta*, **43**, 1497-1509 (1996).
- 26) M. Tamura, H. Miyake, *the Society of Materials Science, Japan*, **26**, 687-693 (1976).
- 27) M. Tamura, H. Miyake, *the Society of Materials Science, Japan*, **26**, 694-699 (1976).
- 28) P. Turgut, *Materials and Structures*, **41**, 805-813 (2008).
- 29) D. L. Olgaard, B. Evans, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **100**, 246-260 (1988).
- 30) D. L. Olgaard, J. D. F. Gerald, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **115**, 138-154 (1993).
- 31) F. Tetard, D. B. Assollant, E. Champion, P. Lortholary, *Solid State Ionics*, **101-103**, 517-525 (1997).
- 32) F. Tetard, D. B. Assollant, E. Champion, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **56**, 1461-1473 (1999).
- 33) N. Yamasaki, T. Weiping, K. Yanagisawa, *Journal of Materials Research*, **8**, 1972-1976 (1993).
- 34) N. Yamasaki, T. Weiping, K. Jiajun, *Journal of Materials Science Letters*, **11**, 934-936 (1992).
- 35) N. Yamasaki, T. Weiping, K. Jiajun, K. Hosoi, *Journal of Materials Science Letters*, **14**, 1268-1270 (1995).
- 36) K. Hosoi, T. Hashida, H. Takahashi, N. Yamasaki, T. Korenaga, *Journal of Materials Science Letters*, **15**, 812-814 (1996).
- 37) K. Hosoi, T. Hashida, H. Takahashi, N. Yamasaki, T. Korenaga, *Journal of Materials Science Letters*, **16**, 382-385 (1997).
- 38) M. Kotama, T. Yamamoto, O. Watanabe, H. Ishida, *Journal of the Ceramics Society of Japan*, **105**, 660-663 (1997).
- 39) D. R. Moorehead, *Cement and Concrete Research*, **16**, 700-708 (1986).
- 40) S. Matsuya, X. Lin, K. Udoh, M. Nakagawa, R. Shimogoryo, Y. Terada, K. Ishikawa, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **18**, 1361-1367 (2007).
- 41) W. Yue, A. N. Kulak, F. C. Meldrum, *Journal of Materials Chemistry*, **14**, 2291-2296 (2004).
- 42) W. Yue, R. J. Park, A. N. Kulak, F. C. Meldrum, *Journal of Crystal Growth*, **294**, 69-77 (2006).
- 43) Y. Kojima, N. Endo, T. Yasue, Y. Arai, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **105**, 395-400 (1997).

- 44) Y. Kojima, K. Machi, T. Yasue, Y. Arai, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **108**, 836-841 (2000).
- 45) Y. Kojima, S. Doi, T. Yasue, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **111**, 343-347 (2000).
- 46) H. Shin, T. Kurushima, *Ceramics Japan*, **32**, 981-984 (1997).
- 47) H. Maenami, H. Shin, H. Ishida, T. Mitsuda, *Journal of Materials in Civil Engineering*, **12**, 302-304 (2000).
- 48) 水熱科学ハンドブック編集委員会, 水熱科学ハンドブック, pp. 15 (1997).
- 49) M. D. Gennaro, A. Langella, P. Cappelletti, C. Colella, *Clays and Clay Minerals*, **47**, 348-357 (1999).
- 50) H. Miyoshi, D. Chen, T. Akai, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **337**, 280-282 (2004).
- 51) N. J. Coleman, C. J. Trice, J. W. Nicholson, *International Journal of Mineral Processing*, **93**, 73-78 (2009).
- 52) P. Turgut, *Materials and Structures*, **41**, 805-813 (2008).
- 53) S. Matsuya, X. Lin, K. Udoh, M. Nakagawa, R. Shimogoryo, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **18**, 1361-1367 (2007).
- 54) W. Yue, R. J. Park, A. N. Kulak, F. C. Meldrum, *Journal of Crystal Growth*, **294**, 69-77 (2006).
- 55) J. She, J. F. Yang, N. Kondo, T. Ohji, S. Kanzaki, *Journal of the American Ceramic Society*, **85**, 2852-2854 (2002).
- 56) R. F. Labo, M. E. Davis, *Microporous Materials*, **3**, 61-69 (1994).
- 57) Y. Guo, Y. Zhou, D. Jia, H. Tang, *Microporous and Mesoporous Materilas*, **118**, 480-488 (2009).
- 58) D. Kraji, L. Brecevic, J. Kontrec, *Journal of Crystal Growth*, **177**, 248-257 (1997).
- 59) S. Shaw, C. Micael, B. Henderson, S. M. Clark, *American Mineralogist*, **87**, 533-541 (2002).

## 第2章 カルサイト/ガラス水熱固化体の合成と強度発現機構の解明

### 2-1 緒言

炭酸カルシウムは日本で唯一自給可能な資源のひとつであり、天然では主に石灰石として産出される。その利用法はセメント原料、鉄鋼の精錬、道路・コンクリートの骨材など多岐にわたり、我々の社会のインフラ整備に欠かすことのできない原料である。炭酸カルシウムの主な利用方法は炭酸カルシウムとケイ石からのセメント製造であるが、原料からの  $\text{CO}_2$  排出と大量のエネルギー消費を伴うため、膨大な  $\text{CO}_2$  を排出し地球環境に甚大な負荷を与えている。炭酸カルシウムを熱分解させず、炭酸カルシウムから固化体を合成できれば環境低負荷材料としてパネル、ブロックなどの建材、路盤材やタイルなどの舗装材などへの用途が期待できる。しかし、炭酸カルシウムを直接利用した固化体の合成は難しい。

日本におけるガラスの生産のうち、その多くを占めるガラス容器は年間 133 万トン、板ガラスは年間 90 万トン生産されている<sup>1)</sup>。これらのガラスの大部分はソーダライムガラスであり、不純物を取り除きカレット化することでリサイクルできる。しかし、リサイクル・リユースなど再利用されるガラスは主にガラスびんの 95% で、それ以外はほとんど廃棄されている<sup>2)</sup>。その他のガラスの再利用法としては、路盤材やコンクリートなどの骨材としての用途が考えられている<sup>3-6)</sup>。また、これまでに再利用が困難とされてきた着色ガラスを再利用可能な資源とする方法が報告されている。着色ガラスにホウ酸を添加して再熔融すると、ガラス中の金属イオンやナトリウムが濃縮されたホウ酸相とシリカ相に分相するため、ホウ酸相を酸処理により取り除くことで、多孔質なシリケートガラスを得ることができる<sup>7)</sup>。しかし、微粉碎されたもの色別されていないガラスはリサイクルすることが難しく、新しい利用法が求められている。ガラス廃材は今後も日本で持続的に供給可能な資源であり、その有効利用が持続可能な社会の構築に必要である。

ガラスは高温高压水との反応性が高いため、水熱プロセスによるガラスの再利用法が適している。ソーダライムガラスを 200 °C で水熱処理すると、ケイ酸カルシウム水和物が得られることが報告されている<sup>8)</sup>。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を多く含むガラスからは吸着材、イオン交換体、触媒などに利用されるゼオライトを水熱合成することができる。ガラス組成がゼオライト生成相に影響し、100~200 °C の水熱処理により Si/Al モル比 2.67 程度の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を多く含むガラスから Na-P1, Analcime, Chabazite 及び Phillipsite などのゼオライトが

合成できる<sup>9)</sup>。ソーダ石灰ガラスとカルシウム源としてセメントの廃棄物を利用することで、100℃の水熱処理により水質浄化剤などに利用されるケイ酸カルシウム水和物のひとつであるトバモライトが合成できる<sup>10)</sup>。

カルサイトとガラスをともに出発原料として利用した材料合成法として、カルサイトとガラス粉末をセメントにより固化する手法が報告されている<sup>11)</sup>。カルサイトに対してガラス添加量を増やすことで、高い強度を示す固化体を得ることができる。しかし、これまでにカルサイトと水熱下での反応性の高いガラスとの水熱反応を検討した報告はない。

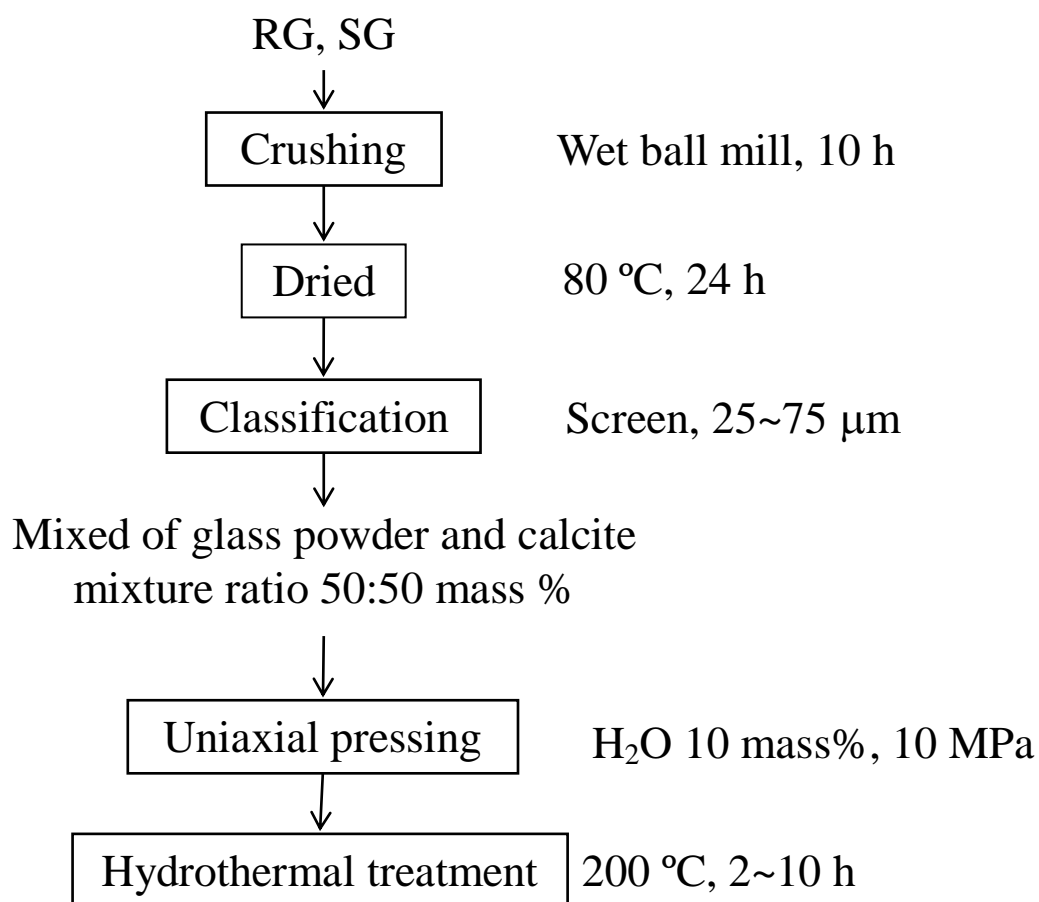
水熱処理により、ガラスから網目形成酸化物の  $\text{SiO}_2$  や網目修飾酸化物の  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , 中間酸化物の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分が溶出する。 $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  存在下では再析出によりゼオライトやケイ酸カルシウム水和物などの機能性材料が生成する。本研究では、カルサイト存在下でガラス溶出成分とカルサイトの反応により、ガラスの主成分である  $\text{SiO}_2$  とカルサイトの  $\text{Ca}^{2+}$  イオンの反応によるケイ酸カルシウム水和物の生成が期待できる。析出物によりカルサイト粒子間隙を充填し強度発現させた固化体を合成するためには、カルサイト粒子間の距離を縮めることで析出物をバインダーとして効果的に利用することが求められる。そのために、カルサイト粒子よりも粒子径の大きいガラス粒子を用いることで、ガラス粒子周辺にカルサイト粒子を集合させる。沸点以上の飽和水蒸気圧下での水熱処理により、カルサイト粒子の周辺にケイ酸カルシウム水和物やゼオライトを析出させるだけでなく、カルサイトを骨格とした機能性材料として多孔質固化体の合成も検討できる。使用するガラスとして廃棄物の利用を検討し、ガラスの循環利用を考えた環境低負荷な材料合成を行う。破碎され従来の方法では再利用できないような廃ガラスは廃棄時に混在し組成にばらつきがあると考えられるため、ガラスの再利用には廃棄物からの材料合成にも利用できる沸点以上の飽和水蒸気圧下での水熱処理が適している<sup>12)</sup>。本研究では、化学組成の異なるガラスを用いてカルサイト存在下での沸点以上の飽和水蒸気圧下での水熱処理による固化体の合成を検討し、カルサイトとガラスの反応挙動についてのガラス組成の影響を明らかにすることを目的とした。

## 2-2 実験方法

廃ガラスとして、着色ガラスが混入するため再利用が難しい沖縄の伝統工芸品である琉球ガラスを用いた。また、ガラス組成の違いが反応に及ぼす影響を検討するため、一般的なガラスとしてソーダライムガラスであるスライドガラスを用いた。琉球ガラスとスライドガラスをそれぞれ RG, SG とした。Figure 2-1 に実験のフローを示す。ガラスは水を溶媒とした湿式ボールミルで粉砕し、ふるい (25~75  $\mu\text{m}$ ) を用いて分級した。Table 2-1 に RG と SG の化学組成を示す。どちらのガラスも 80 mass% 程度の網目形成酸化物の  $\text{SiO}_2$  を含み、網目修飾酸化物の  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  などのアルカリ成分と中間酸化物の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含んでいる。ガラスの耐水性はガラス組成に影響し、 $\text{Na}_2\text{O}$  や  $\text{K}_2\text{O}$  などの 1 価のアルカリを含むガラスの耐水性は著しく低下するが、 $\text{CaO}$  や  $\text{MgO}$  などの 2 価のアルカリを含むことで耐水性の低下を抑制する。また、 $\text{BaO}$  は 2 価のアルカリであるが、イオン半径が小さいため、 $\text{Na}_2\text{O}$  や  $\text{K}_2\text{O}$  と同じ働きをすると考えられる。RG と SG のガラス組成からガラスの耐水性を  $(\text{Na}+\text{K}+\text{Ba})/(\text{Ca}+\text{Mg})$  モル比により評価すると、それぞれ 2.9 と 0.8 となり、RG は SG よりも耐水性が低いと考えられる。Fig. 2-2, 3 に得られたガラス粉末の SEM 写真と粒子径分布を示す。SEM 写真から、RG, SG とともに分級後のガラス表面に 1~2  $\mu\text{m}$  程度の微細な粒子がみられた。RG ( $d_{50} = 59 \mu\text{m}$ ) または SG ( $d_{50} = 49 \mu\text{m}$ ) とカルサイト ( $d_{50} = 5 \mu\text{m}$ , 和光純薬製, アルカリ分析用) をカルサイト : ガラス = 50 : 50 (mass%) で混合し、成型水を 10 mass% になるように添加し、10 MPa で一軸成型を行った。成型体を 200  $^{\circ}\text{C}$  の飽和水蒸気圧下で 2~10 時間水熱処理した。水熱処理後、80  $^{\circ}\text{C}$  で一晩乾燥した。RG, SG から合成した固化体をそれぞれ sample RG, sample SG とした。

三点曲げ試験 (島津製作所製, EZ Graph) によりサンプルの曲げ強度を測定した。試料の大きさは  $4 \times 15 \times 40 \text{ mm}$  で、下部支店間距離 35 mm, クロスヘッドスピード 0.5 mm/min の条件で行った。固化体の気孔率はアルキメデス法を用いて測定した。出発物質や水熱固化体の組成分析には蛍光 X 線分析 (XRF, 堀場製作所製, MESA-500W), 示差熱重量分析 (TG-DTA, リガク製, TG8120) を用いた。試料の結晶相は粉末 X 線回折法 (XRD, リガク製, RINT2200VL) により同定した。脱炭酸量と脱水量の評価には全自動元素分析装置 (CHNS/O, Perkin Elmer 製, 2400II) を用いた。断面及び研磨面を走査型電子顕微鏡 (SEM, 日立製作所製, S4100) 及び X 線マイクロアナライザー (EMPA, 日本電子製, JXA-8500) により観察した。水銀圧入法 (MIP, Quantachrome Instruments 製, Poremaster33P) により、細孔径分布と細孔容量を求めた。

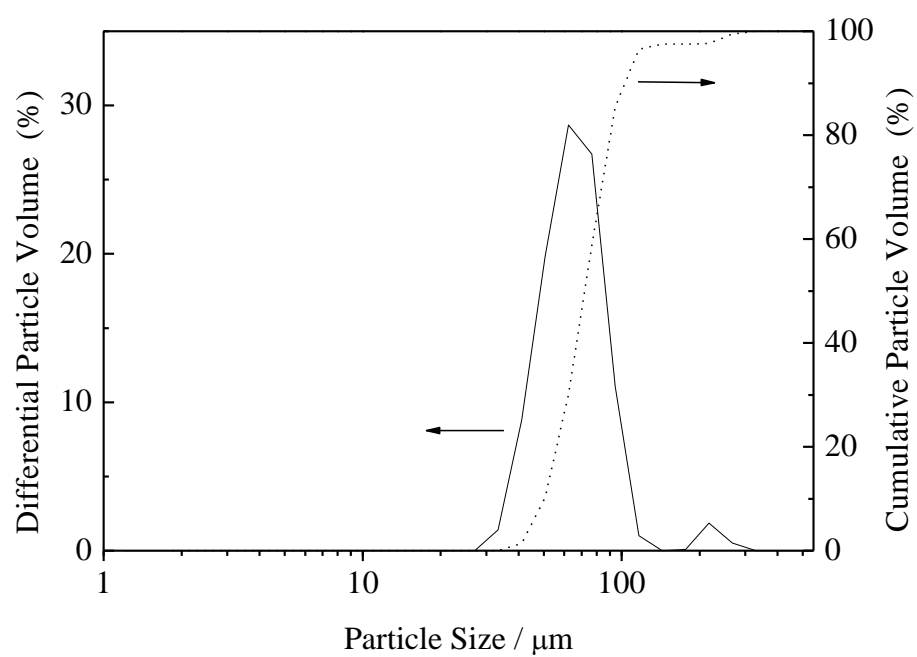
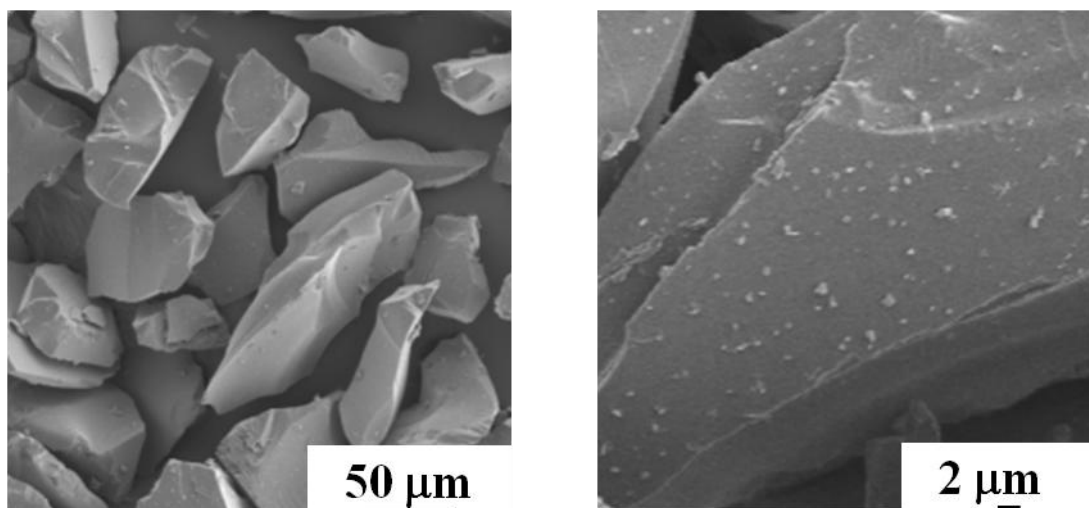




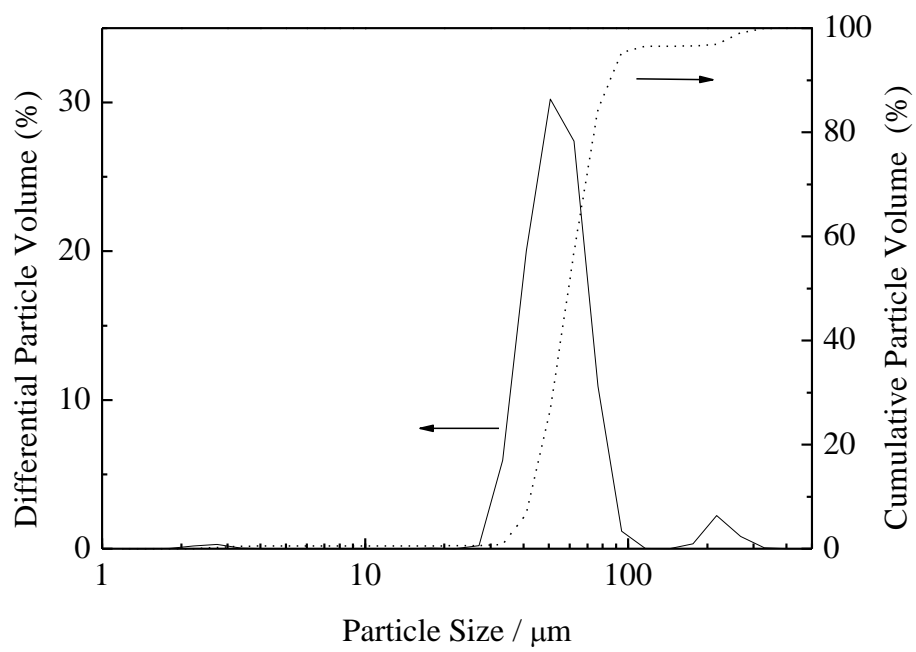
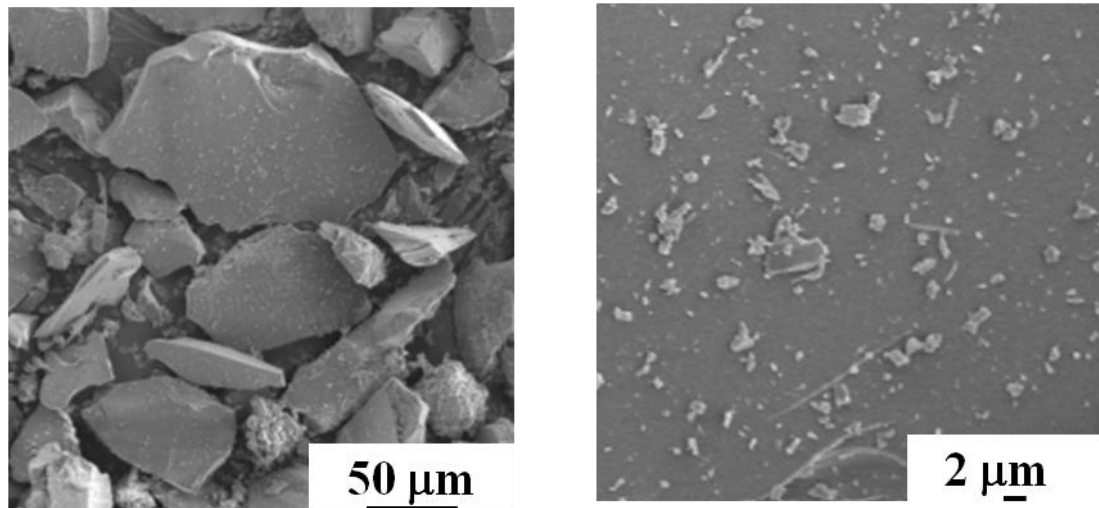
**Fig. 2-1.** Flowchart of sample preparation process.

**Table 2-1.** Chemical compositions of RG and SG determined by XRF and TG-DTA.

	RG (mass %)	SG (mass %)
SiO <sub>2</sub>	80.9	78.1
CaO	5.8	11.4
Na <sub>2</sub> O	7.7	5.0
K <sub>2</sub> O	1.5	1.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	0.2
BaO	2.3	—
MgO	—	1.9
Others	1.1	1.6
Ig. loss	—	—



**Fig. 2-2.** SEM images and particle size distribution curve of the powder samples of RG.



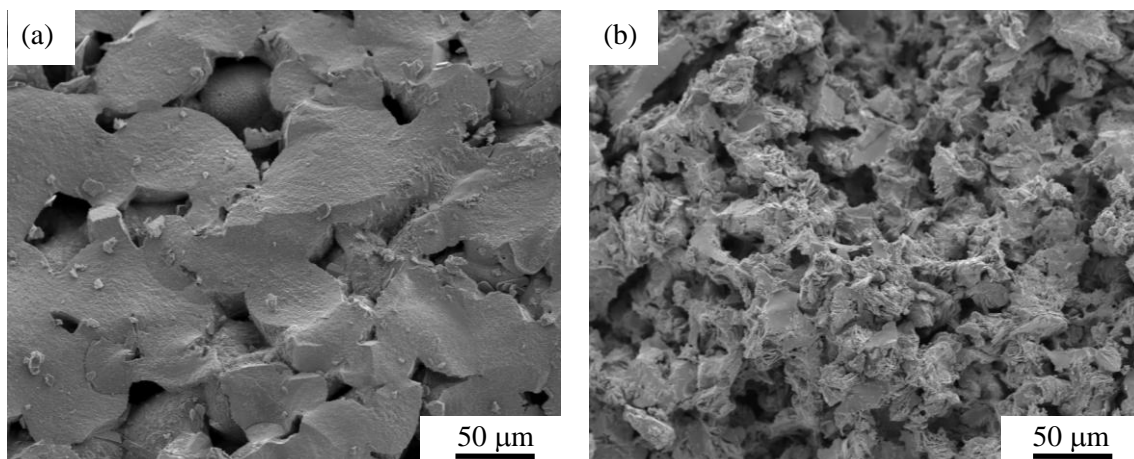
**Fig. 2-3.** SEM images and particle size distribution curve of the powder samples of SG.

### 2-3 結果と考察

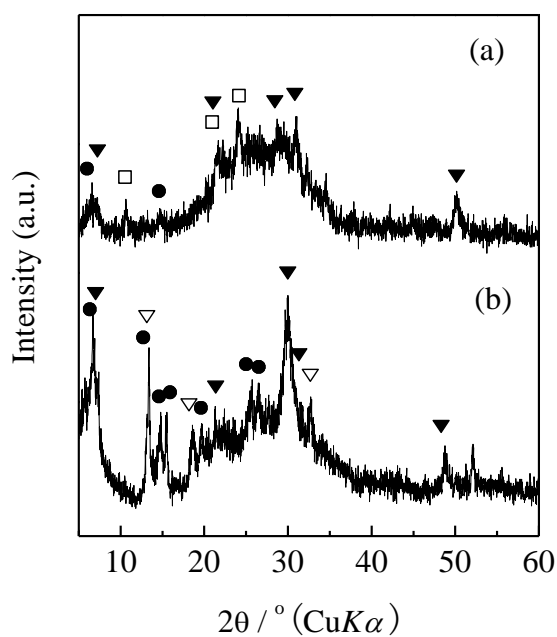
カルサイトのみの成形体を 200 °C の飽和水蒸気圧下で水熱処理しても、反応の痕跡がみられず強度は発現しない。RG のみの成形体を 200 °C の飽和水蒸気圧下で水熱処理すると、反応している様子がみられ気孔率は約 18 %を示したが、強度発現は示さなかった。SG のみの成形体を 200 °C の飽和水蒸気圧下で水熱処理すると、約 16 MPa の曲げ強度、約 44 %の気孔率を示す固化体が得られた。Fig. 2-4 に RG と SG の水熱固化体の破断面の SEM 写真を示す。RG を水熱処理した場合、反応したガラス粒子が隣接するガラス粒子と反応し、ガラス粒子の粒界がはっきりとしない単一な反相層が形成された。ガラス反応層は硬いマトリックスを形成したが、処理後に 10 %程度の体積収縮を示し非常に割れやすい固化体であった。固化体を観察すると、表面にクラックが発生した。体積収縮によりクラックが生成するため、強度発現を示さなかったと考えられる。SEM 写真から、SG の水熱固化体にはガラス未反応部分と 10  $\mu\text{m}$  程度の短冊状粒子の生成がみられた。破断面の SEM 写真から、ガラス粒子の未反応部分の周囲に短冊状粒子などの析出物が多くみられた。ガラス表面の溶解により反応が進行し、析出物の生成が強度発現に寄与したと考えられる。

Fig. 2-5 に RG と SG のみの成形体を水熱処理した後の XRD パターンを示す。結晶生成物として、Mordenite (PDF#78-1765,  $\text{Ca}_{0.40}\text{Al}_{0.98}\text{Si}_{5.03}\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_3$ ), Zeolite (PDF#21-0132,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ )とアルカリ成分を含む C-S-H gel<sup>13)</sup>が生成した。SG のみの固化体には RG のみの固化体で生成した結晶相のうち Zeolite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ )がみられず、Phillipsite (PDF#24-1046,  $\text{Na}_{6.4}\text{Al}_{6.4}\text{Si}_{9.6}\text{O}_{32} \cdot 4.6\text{H}_2\text{O}$ )の生成がみられた。

Fig. 2-6 に sample RG, SG の処理時間に対する曲げ強度と気孔率の変化を示す。RG, SG とカルサイト成形体の曲げ強度はともに 0.1 MPa 以下であった。Sample RG, SG とともに2時間で~1 MPa程度の曲げ強度を示し、5時間で~2 MPa程度の曲げ強度を示した。10時間の水熱処理によって sample RG, SG の曲げ強度はそれぞれ約 6.4, 9.4 MPa まで増加した。一般的に、多孔体において気孔率の増大とともに破壊強度が指数関数的に低下していくことが知られている。RG, SG とカルサイト成形体の気孔率はそれぞれ 41 %と 44 %であった。Sample RG は2時間の処理で気孔率が 33 %まで減少するが、強度発現はみられない。その後、処理時間の増加に対して気孔率はほとんど変化しないが、10時間では強度発現を示した。Sample SG では水熱処理による気孔率の変化はほとんどみられず、強度と気孔率に相関がみられなかった。Sample RG よりも高い気孔率を持つ sample SG は sample RG より高い曲げ強度を示した。



**Fig. 2-4.** SEM images of fracture surface of the powder compact of RG (a) and SG (b) after 10 h of hydrothermal treatment.



**Fig. 2-5.** XRD patterns of the powder compact of RG (a) and SG (b) after 10 h of hydrothermal treatment.

○ : Calcite, ● : Mordenite (PDF#78-1765,  $\text{Ca}_{0.40}\text{Al}_{0.98}\text{Si}_{5.03}\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_3$ ), □ : Zeolite (PDF#21-0132,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ ), ▽ : Phillipsite (PDF#24-1046,  $\text{Na}_{6.4}\text{Al}_{6.4}\text{Si}_{9.6}\text{O}_{32} \cdot 4.6\text{H}_2\text{O}$ ), ▼ : C-S-H gel<sup>13)</sup>

RG のみの水熱固化体と比較してカルサイトを添加した sample RG では固化体の体積収縮が 1 % 程度であり、ほとんど体積収縮は起こらない。カルサイトがフィラーとして作用することで、固化体が収縮せずクラックの発生を阻害し、強度発現を示したと考えられる。SG のみの水熱固化体と比較して、カルサイトを添加した場合、強度の低下がみられた。固化体中にカルサイトが存在することが強度低下の原因となるか反応して強度発現に寄与しているかは定かではない。

10 時間の水熱処理で得られた固化体 A, B の応力-変位曲線を Fig. 2-7 に示す。Sample RG と SG の破壊挙動は異なり, sample SG は sample RG より脆性的な破壊挙動を示した。ヤング率は、気孔形態、気孔径に依存せずに気孔率に影響し、気孔率の増大により低下するとされている<sup>14)</sup>。しかし、sample RG, SG のヤング率はそれぞれ 3.5, 4.3 GPa であり、高い気孔率を持つ sample SG は高いヤング率を示した。また、固化体の破壊エネルギーを比較したところ、sample RG, SG はそれぞれ 0.19, 0.24 J/m<sup>2</sup> であり、sample SG の破壊には約 1.3 倍高い破壊エネルギーを必要とする。Sample RG と比べて sample SG は応力に対して歪みが小さく脆い材料であるが、破壊が起きるためのクラックの伸展が阻害されることで破壊に必要なエネルギーが高くなると考えられる。

水熱固化体の微細構造が機械的強度に与える影響を明らかにするために、ガラスの反応と細孔構造の変化を検討した。また、2 時間での気孔率の変化が大きく異なることから、2 と 10 時間での反応に注目した。

Fig. 2-8 に水熱処理前後の XRD の結果を示す。水熱処理前は sample RG, SG ともに出発原料のカルサイトの回折線パターンとガラスに由来するハローピークが 15~35 ° にみられた。Sample RG, SG ともに 2 時間で回折線パターンに変化はみられないことから、sample RG の気孔率の減少はガラスの結晶化によるものでない。10 時間でカルサイトの回折線パターンの他に、新たな回折線パターンがみられた。結晶生成物としては RG, SG のみを水熱処理した場合とほぼ同じで、Mordenite ( $\text{Ca}_{0.40}\text{Al}_{0.98}\text{Si}_{5.03}\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_3$ ), Zeolite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ ) とアルカリ成分を含む C-S-H gel が生成し、sample SG には Phillipsite ( $\text{Na}_{6.4}\text{Al}_{6.4}\text{Si}_{9.6}\text{O}_{32} \cdot 4.6\text{H}_2\text{O}$ ) の生成がみられた。XRD で同定された反応生成物はすべて水和物であったことから、脱水量による生成物の量の比較を行った。Mordenite は 870 °C 付近で完全に脱水するが<sup>15)</sup>、Mordenite の脱水によるほとんどの重量減少は 100~200 °C の範囲でみられる<sup>16)</sup>。Phillipsite の脱水による主な重量減少は 200~400 °C で起こる<sup>17)</sup>。また、C-S-H gel の重量減少は 500 °C までみられる<sup>18, 19)</sup>。これらの反応生成物からの脱水による重量減少は 500 °C 以上でも緩やかにみられるが、カルサイトの脱

炭酸による重量減少が 600 °C 付近で始まるため区別が難しいことから、500 °C までの重量変化を TG-DTA により求めて脱水量とした。

Fig. 2-9 に 10 時間の処理で得られた sample RG, SG の熱重量変化を示す。100 °C までの重量減少は物理吸着水によるものであり、100~200 °C と 200~300 °C の重量減少はそれぞれ Mordenite と Phillipsite からの脱水によるものと考えられる。また、固化体 A にのみにみられた 100 °C 付近の吸熱反応に由来するピークは、物理吸着水の脱水に由来すると思われる。300 °C 以上でも反応生成物からの脱水による重量減少が緩やかにみられた。固化体 A, B の 500 °C までの脱水量はそれぞれ 7.0, 10.1 mass% であった。Sample SG の反応生成物の量は sample RG と比較して多いと考えられる。

Sample RG は反応初期に気孔率が減少するため、水蒸気とガラスの接触確率が低くなりガラスの反応が阻害されると考えられる。一方、sample SG は反応により気孔率が変化しないため、気孔率が減少する sample RG と比較して水蒸気とガラスの反応は進行しやすくなり、反応生成物の量が多くなったと考えられる。反応生成物の量が多いほど密なマトリックスが形成されるため、マトリックスを構成する粒子の接触点数は多くなり、sample SG は sample RG と比較して気孔率が高いにもかかわらず高いヤング率を示したと考えられる。Sample SG が sample RG と比較して高い破壊エネルギーを示したことも、クラックの伸展に対してマトリックス成分が大きく影響するためと考えられる。

CHNS/O を用いて 10 時間の水熱処理後に得られる sample RG, SG 中のカルサイト量を求めた。Sample RG, SG とともに脱炭酸量は 20.5 mass % で、脱水量は 4.4 mass% であった。水重量を除いた sample RG, SG 中に含まれるカルサイト量はともに 48.7 mass% と求められた。反応後のカルサイト量はガラス種によらず同じであり、反応に関与するカルサイト量は 1 mass% 程度と微量であった。固化体の反応生成物はガラスの反応が大きく影響するものと考えられる。ガラス中に含まれる CaO や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  により、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  系ゼオライトと C-S-H gel が生成した。

Fig. 2-10 に 2 時間の水熱処理を施した固化体の断面の SEM 写真を示す。Sample RG は 2 時間でガラスの形態が変化し、ガラス粒子同士が互いに反応している様子がみられた (Fig. 2-10 (a))。研磨面の観察から、ガラス粒子の内側と外側にコントラストの異なる層がみられた (Fig. 2-10 (b))。内側の薄いグレー層は未反応のガラスであり、外側の濃いグレー層は反応層と考えられる。Sample SG は 2 時間の SEM 写真からガラス形態に変化がみられなかった (Fig. 2-10 (c))。研磨面の観察からもガラス粒子にコントラストの異なる像はみられない (Fig. 2-10 (d))。TG-DTA により、2 時間の処理で得られた

sample RG, SG の 80 °C と 500 °C までの重量減少から, sample RG, SG 中のガラスに含まれる水分量を求めた. Sample RG は 80 °C までに 0.1 mass %, 500 °C までに 5.2 mass % の重量減少がみられた. Sample SG は 80 °C までに 0.3 mass %, 500 °C までに 1.5 mass % の重量減少がみられた. 低温側での重量減少は物理吸着水の脱水によるもので, 高温側での重量減少はガラス中のシラノール基からの脱水によるものと考えられる. Sample RG では高温側での重量減少が大きいことから, ガラスはシラノール基を多くもつ水和反応層を形成していると考えられる. ガラスへの水の導入はガラス中の  $\text{Na}^+$  などの網目修飾成分と  $\text{H}^+$  とのイオン交換により起こると考えられ, sample RG ではガラスの耐水性が低く溶解しやすいが  $\text{SiO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  など網目形成酸化物として作用する成分を多く含むため, 溶解したガラスが水熱下で流動性のある水ガラスような状態になると考えられる. この反応層は水を多く含むガラス状態であり表面自由エネルギーを下げるために, 周囲の反応層と容易に反応すると思われる. したがって, 反応初期の気孔率の減少はガラスの水和反応層同士が反応するために起こると考えられる. 反応初期のガラスの溶解挙動はガラス組成により異なり, sample RG は水和反応層を形成しガラス粒子同士が反応するのに対して, sample SG では水和反応層の形成はみられなかった.

Fig. 2-11 に 10 時間の水熱処理を施した固化体の断面の SEM 写真を示す. Sample RG では, 粒子間隙に 1  $\mu\text{m}$  程度の板状粒子が析出し, 板状粒子の絡み合いにより新たに細孔が形成されている様子がみられた (Fig. 2-11 (a), (b)). また, 10  $\mu\text{m}$  程度の短冊状粒子がガラス粒子周辺にみられた (Fig. 2-11 (a)). 短冊状粒子は XRD より同定された結晶相のひとつと考えられ, 斜方晶系が取りやすい短冊状の形状であることから Mordenite<sup>24)</sup> あるいは Zeolite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ ) と考えられる. ガラスの表面が 1  $\mu\text{m}$  程度の板状粒子で覆われていた (Fig. 2-11 (c)). 研磨面の観察から, 薄いグレー層の未反応ガラス部分がみられずに濃いグレー層みられたことから, 残留したガラス粒子は全て水和反応層を形成したと思われる (Fig. 2-11 (d)). Sample SG では, 粒子間隙に 1  $\mu\text{m}$  程度の板状粒子が sample RG よりも多く析出している様子がみられた (Fig. 2-11 (e), (f)). また, ゼオライト (Mordenite, Zeolite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ ), Phlillipsite) と考えられる 10  $\mu\text{m}$  程度の短冊状粒子がガラス粒子周辺にみられた. Sample SG でのガラス破断面をみると, sample RG と同様にガラスの表面に微細な粒子 1  $\mu\text{m}$  程度の微細な粒子で覆われていた (Fig. 2-11 (g)). また, ガラスの周囲には板状粒子が析出し, ガラスと析出物との間に空隙がみられた. 研磨面の観察から, ガラス粒子の形態が変化している様子がみられた (Fig. 2-11 (h)). Sample SG ではガラスの水和反応層が生成している様子はみられなかつ



た。Sample SG では、水との反応によりガラスの表面から溶解し、水和反応層を形成せずに析出物が生成したと考えられる。

Sample RG では2時間でガラス粒子同士の反応により、ガラスの粒子径が大きくなるため水蒸気とガラス層との接触確率が減少するのに加えて、気孔率の減少により10時間での反応生成物の量が少なくなったと考えられる。一方、sample SG ではガラスの水和反応層は形成されないため、ガラス粒子同士の反応が起こらず、ガラスと水蒸気との反応が進行しやすくなったと考えられる。ガラスと水蒸気の接触確率の高いと考えられる sample SG では反応生成物の量が sample RG より多くなった可能性が高く、500 °C までの TG-DTA の結果も (Fig. 2-9), sample SG の反応生成物が多いことを示している。

75 μm 以下の微細なガラス粒子を用いて、カルサイトとガラスの水熱固化体を合成し、ガラスの反応層とカルサイトの反応を詳細に検討した。Fig. 2-12 にカルサイトと RG または SG の10時間の処理で得られた水熱固化体の研磨面の反射電子像と EPMA 分析結果を示す。Sample RG の EPMA 分析結果から、Si 元素のマッピングの赤色の部分で、Al 元素のマッピングで明るい青色の部分はガラス粒子を示す。そのガラス粒子の周辺には Si や Al の他に Ca, Na, K などのアルカリ成分がみられた。ガラス粒子の周囲はガラスと比較して Si 量が少なく Ca 量が多い層が形成されており、アルカリ成分を含む C-S-H gel であると考えられる。Al 元素のマッピングで赤色の部分はゼオライト (Mordenite, Zeolite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ ), Phillipsite) と考えられる。Ca 元素のマッピングの白色部分はカルサイト粒子である。カルサイト粒子の周辺にはガラス反応層が存在し、カルサイト表面から白色から桃色、赤色と Ca 濃度が低くなり、その反応リムの部分には Si 元素のマッピングから Si を含んでいた。カルサイト表面の Ca と Si を含む層は粒子表面に均一に形成されていることから、カルサイトとガラスの反応層が形成されている可能性が考えられる。Sample SG の EPMA 分析結果から、Si 元素のマッピングの赤と黄色の部分で、Al 元素のマッピングで緑色の部分はガラス粒子を示す。ガラス周囲には Si と Ca が多く含まれる C-S-H gel の層が形成されていた。Ca 元素のマッピングから、ガラスに含まれる Ca の多くが溶出した。また、カルサイト表面の Si と Ca のマッピングから sample RG と同様に、カルサイトとガラスが反応している様子がみられた。反射電子像でみられるカルサイト粒子は菱面体形を保ったままであることから、カルサイトの表面のみが反応していると考えられる。また、カルサイトの表面のみの反応のため、熱分析によりカルサイト反応量の評価ではカルサイトの反応がほとんど見られなかったと考えられる。

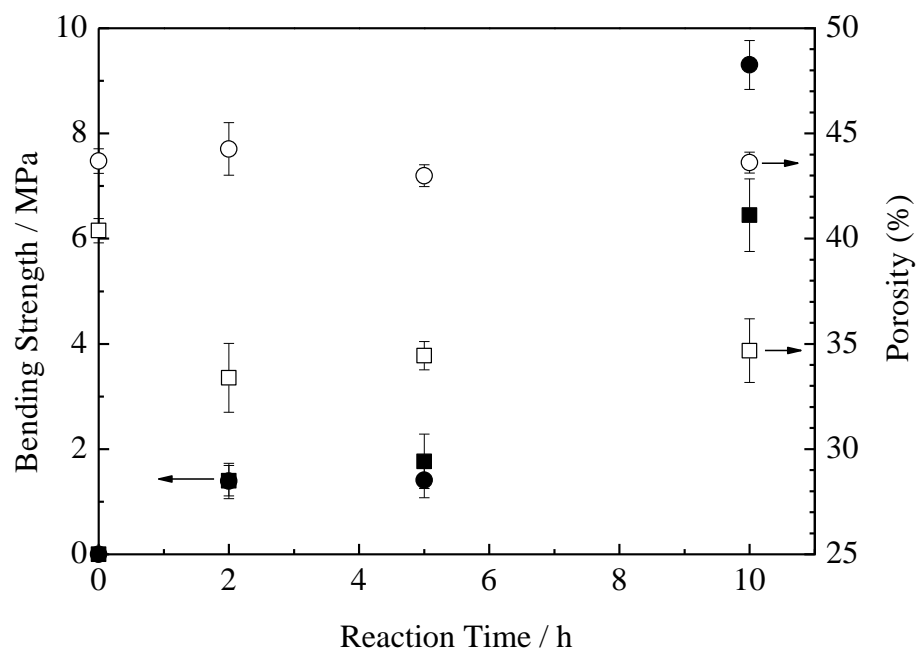
水熱固化において強度発現は固化体の細孔構造に影響し、析出物によるマクロ細孔の充填により強度が増加することが報告されている<sup>20, 21)</sup>。Fig. 2-13 に MIP により求めた各水熱固化体の処理時間に対する細孔径分布の変化を示す。Table 2-2 に 50 nm より小さい細孔をメソ細孔、50 nm より大きい細孔をマクロ細孔として細孔容量を示した。Sample RG では、粉末成型時に 3  $\mu\text{m}$  程度にピークトップを持つ 0.2~6  $\mu\text{m}$  のマクロ細孔が生成した。このマクロ細孔は成形体中にできる出発原料粒子同士の隙間である。2 時間で sample RG の全細孔容量は 0.20  $\text{cm}^3/\text{g}$  から 0.12  $\text{cm}^3/\text{g}$  まで減少した。2 時間で sample RG の気孔率は 41% から 33% まで減少しており、全細孔容量と気孔率はともに減少した。SEM 写真の結果 (Figure 2-10 (b)) から明らかなように、全細孔容量と気孔率の減少は水和反応層によりガラス粒子同士が反応するために起こると考えられる。10 時間では、マクロ細孔容量はほとんど変化しないが、1~6  $\mu\text{m}$  の細孔の減少と 0.05 ~1  $\mu\text{m}$  の細孔の増加がみられ、10~50 nm の範囲にメソ細孔が新たに生成した。粒子間隙に由来するマクロ細孔が析出物により充填されることで 1~6  $\mu\text{m}$  のマクロ細孔が減少し、粒子間隙に析出した板状粒子の絡み合いにより新たにメソ細孔が生成したと考えられる。Sample SG の場合、粉末成型時に 3  $\mu\text{m}$  程度にピークトップを持つ 0.2~6  $\mu\text{m}$  のマクロ細孔が生成しており、sample RG とほぼ同じ細孔径分布と細孔容量を持つ。2 時間でマクロ細孔の大径側へシフトし、10  $\mu\text{m}$  前後の細孔の増加がみられ、全細孔容量は 0.22  $\text{cm}^3/\text{g}$  から 0.26  $\text{cm}^3/\text{g}$  に増加した。この細孔径分布の変化と全細孔容量の増加はガラス表面の溶解によるものか、あるいは Fig. 2-2 よりガラス B の粒子表面にみられた 1~2  $\mu\text{m}$  程度の微細な粒子が溶解することにより、カルサイトとガラス粒子の間隙が広がったためと考えられる。一方、sample RG では、2 時間でガラスの溶解により水和反応層を形成するため、ガラスの溶解による細孔径分布の変化はみられなかったと考えられる。10 時間でマクロ細孔が減少し小径側へシフトするとともに、新たに 20 nm にピークトップを持つメソ細孔が生成した。粒子間隙由来のマクロ細孔が析出物により充填され、メソ細孔は析出物の絡み合いにより新たに生成したのと考えられる。マクロ細孔容量は 0.20  $\text{cm}^3/\text{g}$  で処理前の 0.22  $\text{cm}^3/\text{g}$  とほぼ変わらないが、メソ細孔が新たに生成した。Sample SG ではガラスの溶解によりマクロ細孔が新たに生成するため、粒子間隙を充填してもマクロ細孔容量が大きく減少しなかったと考えられる。ガラスの溶解により新たに生成した空隙は析出物に充填されるため、ガラス粒子径よりも小さい径のマクロ細孔が生成したのと考えられる。

10 時間の処理で、ガラス組成によらず結晶化しゼオライト (Mordenite, Zeolite

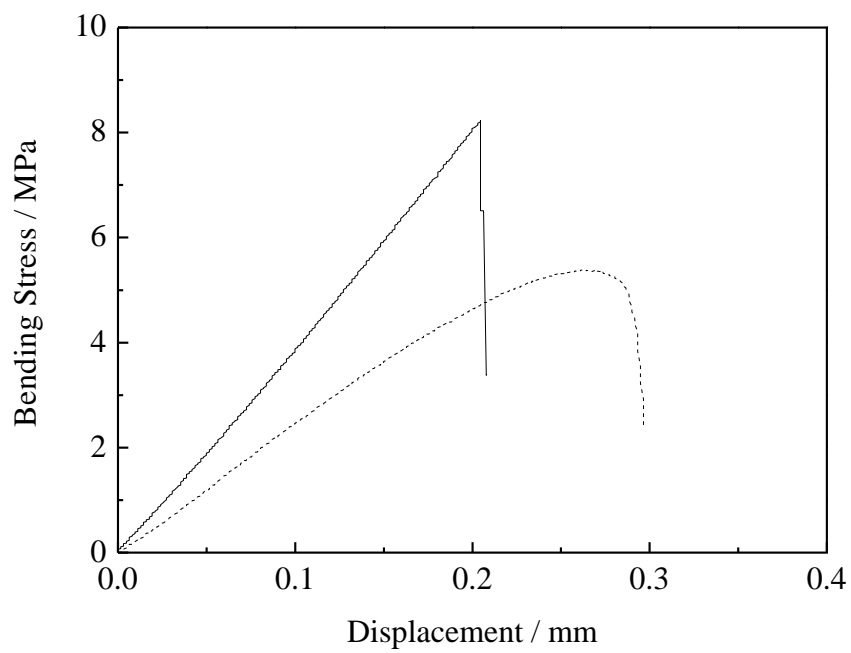
( $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ ), *Phillipsite*)やケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H gel)が生成したが、ガラス組成はガラスの水和反応層の形成に影響を及ぼした。水和反応層が形成されると、ガラス粒子同士の反応によりガラス粒子径が大きくなるため、反応生成物の量が少なくなると考えられる。SEMとEPMAの結果から、カルサイト粒子間隙に生成したC-S-H gelとガラス粒子周辺に生成したゼオライト(*Mordenite*, *Zeolite* ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ ), *Phillipsite*)がガラスとカルサイトの粒子間隙を充填することで強度発現に大きく寄与している可能性が高い。強度発現は析出物による粒子間隙の充填によるものと考えられるが、固化体の強度はマクロ細孔容量に依存しない。メソ細孔を多く持つ材料は高い強度を示すことが報告されているが<sup>22,23)</sup>, **sample RG**, **SG**のメソ細孔容量はほとんど変わらないことから、強度発現には細孔径分布以外の要因が影響していると考えられる。**Sample SG**では、水和反応層が形成されないため反応生成物の量が多く、ガラスの溶解により新たに生成したマクロ細孔の周囲は成形時に生成した粒子間隙と比べて、ち密なマトリックスが形成されていると考えられる。**Sample SG**は**sample RG**よりもマクロ細孔容量が多いものの、周囲にち密なマトリックスを形成しているマクロ細孔がクラックを屈折させるため、高い破壊エネルギーを示したと考えられる。**Sample RG**, **SG**はヤング率が異なるため、破壊エネルギーと曲げ強度は比例関係にないが、**sample SG**ではマクロ細孔がクラックの伸展を阻害することで、マクロ細孔容量に依存しない強度発現を示したと考えられる。

## 2-4 まとめ

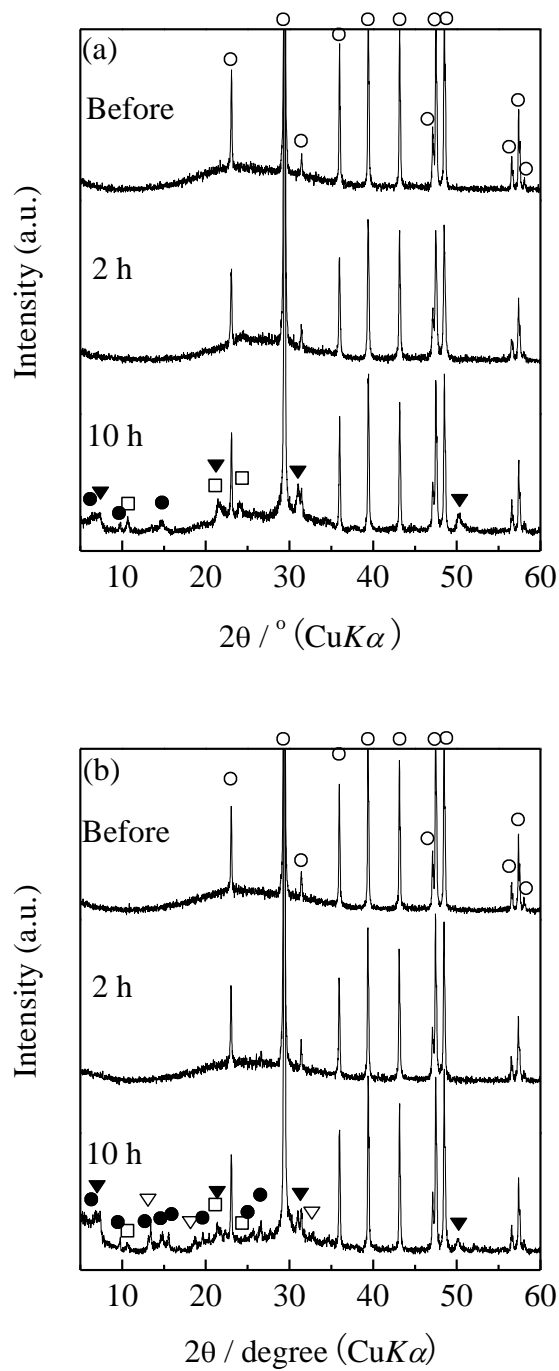
1. RG を用いた場合は、ガラスのみでは固化体の体積収縮に伴うクラックの発生により強度発現しないが、カルサイトの添加により体積収縮が抑制されるため、曲げ強度 6.4 MPa、気孔率 35 %の固化体が合成できた。
2. SG を用いた場合は、ガラスのみの水熱処理で曲げ強度 16 MPa、気孔率 43 %を示したが、カルサイトを添加した sample SG では曲げ強度 9.4 MPa、気孔率 44 %となった。
3. Sample RG では Mordenite, Zeolite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ )と C-S-H gel の生成がみられ、sample SG ではその他に Philipsite の生成もみられた。ガラス組成により結晶相の異なる生成物がみられた。
4. C-S-H gel はカルサイト粒子間隙及びカルサイトとガラスの粒子間隙に生成し、ゼオライト (Mordenite, Zeolite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ ), Phillipsite)はガラスとカルサイト粒子間隙に生成することで、強度発現に寄与したと考えられる。Sample SG ではこれらの析出物の生成量が多いため、高強度と高ヤング率を示した。
5. カルサイトとガラスの 200 °C の飽和水蒸気圧下の水熱処理により、ガラス組成によらずカルサイト表面に Ca と Si 成分を含む均一な反応層がみられ、カルサイトの表面が反応している可能性が考えられる。
6. 耐水性の低い RG を用いると、反応初期に水和反応層を形成しやすく、その隣接するガラスの水和反応層同士が反応してガラス粒径が増加すると考えられる。そのため、ガラスと水蒸気との接触確率が低下し、反応生成物の量が減少する。
7. Sample SG は小さい歪みで破壊が起こる脆性破壊を示したが、析出物により形成された密なマトリックスがき裂の伸展を抑制するため破壊に必要なエネルギーが sample RG よりも高くなる。
8. Sample SG はガラスの溶解により新たにマクロ細孔が形成されるため、気孔率を維持したまま強度発現を示す。



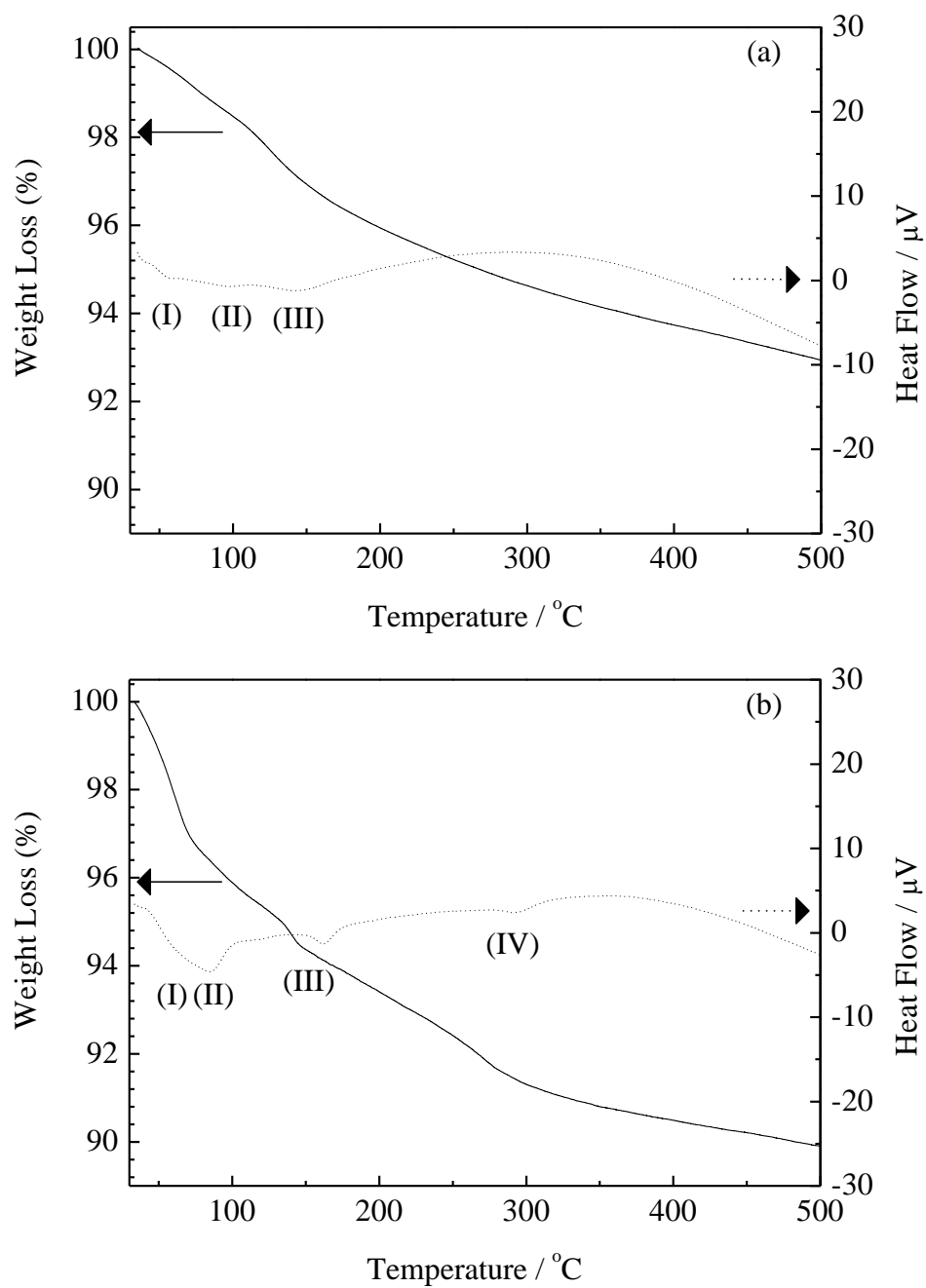
**Fig. 2-6.** Bending strength (closed mark) and porosity (open mark) of sample RG (square) and SG (circle) as a function of hydrothermal treatment time.



**Fig. 2-7.** Stress-displacement curves of the solidified sample RG (dash line) and SG (solid line) after 10 h of hydrothermal treatment.

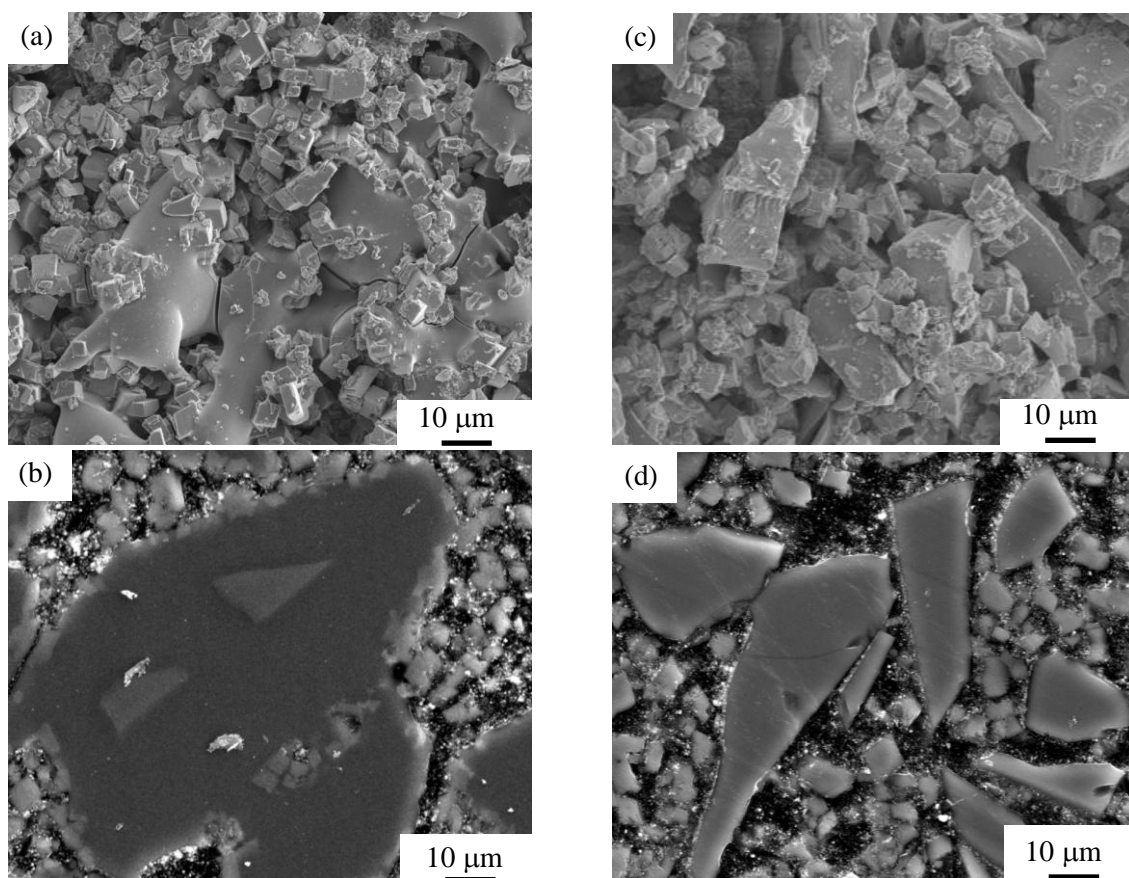


**Fig. 2-8.** XRD patterns of the solidified sample RG (a) and SG (b) before and after hydrothermal treatment. ○: Calcite, ●: Mordenite (PDF#78-1765,  $\text{Ca}_{0.40}\text{Al}_{0.98}\text{Si}_{5.03}\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_3$ ), □: Zeolite (PDF#21-0132,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ ), ▽: Phillipsite (PDF#24-1046,  $\text{Na}_{6.4}\text{Al}_{6.4}\text{Si}_{9.6}\text{O}_{32} \cdot 4.6\text{H}_2\text{O}$ ), ▼: C-S-H gel<sup>13)</sup>

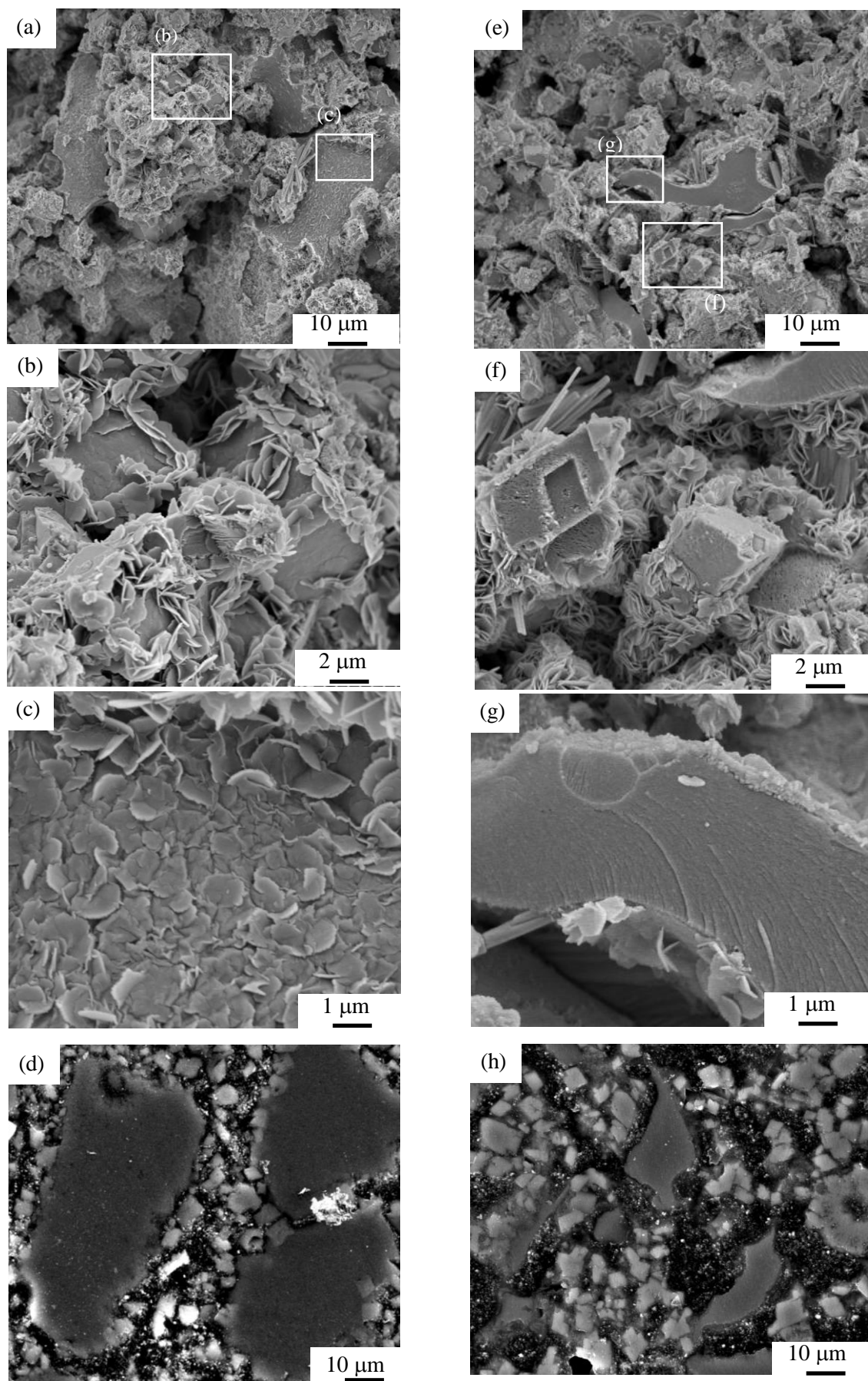


**Fig. 2-9.** TG-DTA analysis of the solidified sample RG (a) and SG (b) after 10h of hydrothermal treatment. (I,II): Physisorbed water, (III): Mordenite, (IV): Plillipsite.

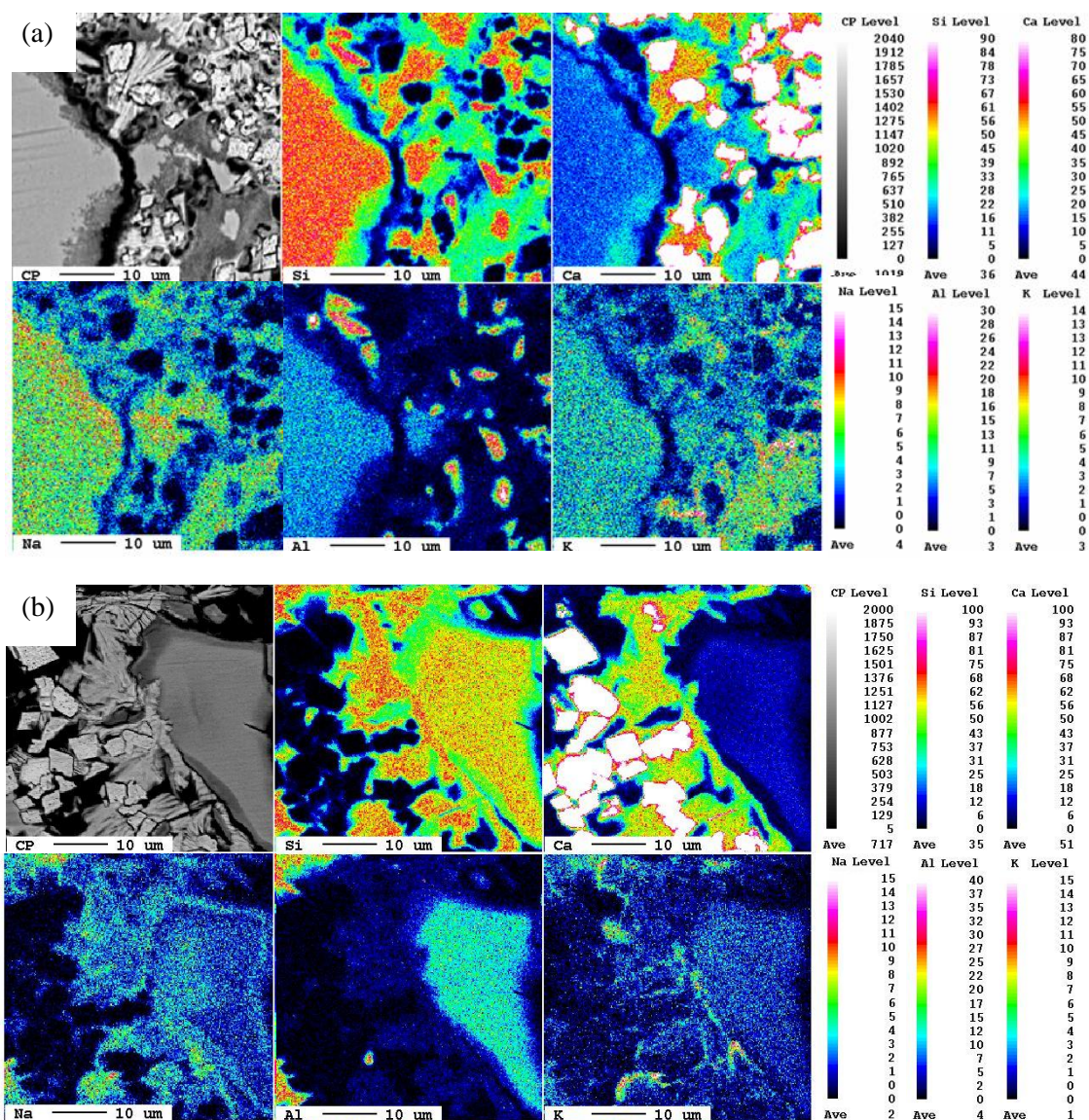




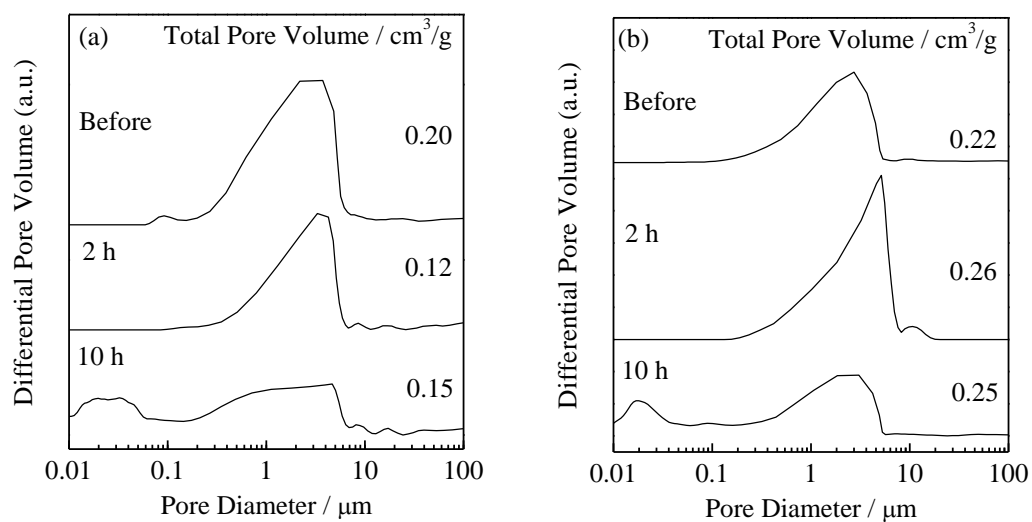
**Fig. 2-10.** SEM images of fracture (a, c) and polished (b, d) surface of the solidified sample RG (a, b) and SG (c, d) after 2 h of hydrothermal treatment.



**Fig. 2-11.** SEM images of fracture (a~c, e~g) and polished (d, h) surface of the solidified sample RG (a~d) and SG (e~h) after 10 h of hydrothermal treatment.



**Fig. 2-12.** EPMA analysis of the solidified sample RG (a) and SG (b) with less than 75  $\mu\text{m}$  in diameter of glass particles after hydrothermal treatment.



**Fig. 2-13.** Pore size distribution curves of the solidified sample RG (a) and SG (b) before and after hydrothermal treatment.

**Table 2-2.** Pore volume of sample A and B before and after hydrothermal treatment.

Reaction Time (h)	Sample RG		Sample SG	
	Meso Pore volume < 50 nm ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Macro Pore Volume > 50 nm ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Meso Pore Volume < 50 nm ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Macro Pore Volume > 50 nm ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
0	0	0.20	0	0.22
2	0	0.12	0	0.26
10	0.04	0.11	0.05	0.20



## 参考文献

- 1) 経済産業省生産動態統計調査 統計表一覧 (窯業・建材統計) 年報, 経済産業省 (2009).
- 2) 平成 21 年版 環境・循環型社会・生物多様性白書, 環境省, pp. 184-188 (2009).
- 3) T. D. Dyer, R. K. Dhir, *Journal of Materials in Civil Engineering*, **13**, 412-417 (2001).
- 4) V. Corinaldesi, G. Gnappi, G. Moriconi, A. Montenero, *Waste Management*, **25**, 197-201 (2005).
- 5) I. B. Topcu, A. R. Baga, T. Bilir, *Waste Management*, **28**, 878-884 (2008).
- 6) Z. Z. Ismail, E. A. AL-Hashmi, *Waste Management*, **29**, 655-659 (2008).
- 7) D. Chen, H. Masui, H. Miyoshi, T. Akai, T. Azawa, *Waste Management*, **26**, 1017-1023 (2006).
- 8) H. Miyoshi, D. Chen, T. Akai, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **337**, 280-282 (2004).
- 9) M. D. Gennaro, A. Langella, P. Cappelletti, C. Colella, *Clays and Clay Minerals*, **47**, 348-357 (1999).
- 10) N. J. Coleman, C. J. Trice, J. W. Nicholson, *International Journal of Mineral Processing*, **93**, 73-78 (2009).
- 11) P. Turgut, *Materials and Structures*, **41**, 805-813 (2008).
- 12) H. Maenami, H. Shin, H. Ishida, T. Mitsuda, *Journal of Materials in Civil Engineering*, **12**, 302-304 (2000).
- 13) L. G. Lodeiro, A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, D.E. Macphee, *Cement and Concrete Research*, **40**, 27-32 (2010).
- 14) T. Nishikawa, A. Nakashima, S. Honda, H. Awaji, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, **5**, 625-629 (2001).
- 15) M. M. Mohamed, T. M. Salama, I. Othman, I. A. Ellah, *Microporous and Mesoporous Materials*, **84**, 84-96 (2005).
- 16) O. Korkuma, R. Leboda, J. S. Zieba, T. Vrublevs'ka, V. M. Gun'ko, J. Ryzkowski, *Microporous and Mesoporous Materials*, **87**, 243-254 (2006).
- 17) Q. Shi, H. Xu, J. Li, Z. Lin, J. Dong, *Microporous and Mesoporous Materials*, **121**, 152-157 (2009).
- 18) セメント・セッコウ・石灰ハンドブック, 無機マテリアル学会, 技報堂出版, pp. 248-249 (1995).
- 19) E. T. Stepkoeska, J. M. Blanes, C. Real, L. Perez-Rodriguez, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **82**, 731-739 (2005).
- 20) Z. Jing, H. Maeda, K. Ioku, E. H. Ishida, *American Institute Chemical Engineers Journal*, **53**, 2114-2122 (2007).

- 21) H. Maeda, S. Kato, E. H. Ishida, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **6**, 431-436 (2009).
- 22) A. Morsli, M. F. Driole, T. Cacciaguerra, R. Arletti, B. Chiche, F. Hamidi, A. Bengueddach, F. Quignard, F. Di Renzo, *Microporous and Mesoporous Materials*, **104**, 209-216 (2007).
- 23) M. A. Halabi, A. Stanislaus, H. A. Zaid, *Applied Catalysis A: General*, **101**, 117-128 (1993).
- 24) S. Goni, A. Guerrero, *Journal of the American Ceramic Society*, **91**, 209-214 (2008).

### 第3章 ゼル-ゲル法により合成したシリカゲルを用いたカルサイト多孔体の合成

#### 3-1 緒言

炭酸カルシウム多孔体は触媒担体，吸着材，通水材，フィルター，断熱材などに幅広い分野への応用が期待できる．炭酸カルシウム多孔体のような中性材料はアルカリ成分の溶出など環境に与える影響を少なくすることができる．これまでの報告では，セメントやスラグなどに  $\text{CO}_2$  を吹き込むことで生成する炭酸カルシウムをバインダーとした炭酸カルシウム多孔体が合成されている<sup>1)</sup>．消石灰の炭酸化反応により微細な炭酸カルシウムが生成し，気孔量が増加する．炭酸化反応による消石灰成形体の強度発現は，消石灰の表面に生成したカルサイトがバインダーとして作用することで強度が増加し，すべてカルサイト化するとさらに強度が増加する<sup>2)</sup>．

自然界には炭酸カルシウムを骨格とした貝やサンゴなどの生物が存在する<sup>3,4)</sup>．これらの生物は炭酸カルシウムと有機物の複合体を合成し高強度材料を生産している．生物のように有機物テンプレートと炭酸カルシウムの複合体が人工的に合成されているが<sup>5,6)</sup>，炭酸カルシウムを骨格とした材料の合成は難しい．炭酸カルシウムを主な構成成分とするウニの骨格をテンプレートとして得たスポンジ状のポリマー基盤上に，溶存カルシウムと炭酸イオンから炭酸カルシウムを析出させた炭酸カルシウム多孔体の合成方法が報告されている<sup>7,8)</sup>．

消石灰の炭酸化や溶液からの晶析による炭酸カルシウム多孔体の合成例はあるが，炭酸カルシウムから直接多孔体を合成した報告はこれまでにない．炭酸カルシウム多孔体を直接合成するためには，バインダーとして作用する材料の選定が必要となる．粉末から多孔体を合成する方法として，焼成により  $\text{SiC}$  表面に形成させた  $\text{SiO}_2$  非晶質層を粒子同士のバインダーとした  $\text{SiC}$  多孔体の合成が報告されている<sup>9)</sup>．炭酸カルシウムは  $800^\circ\text{C}$  程度で  $\text{CaO}$  と  $\text{CO}_2$  に分解するため焼結させることができないが， $\text{SiO}_2$  非晶質層を炭酸カルシウム粒子同士のバインダーとすることで炭酸カルシウム多孔体が合成できる可能性がある．

炭酸カルシウムとしては天然に豊富に存在するカルサイトを利用する．また，菱面体形のカルサイト粉末を用いることで，気孔率が高く連続した開気孔を持つ多孔体が合成できる．水熱下でのカルサイトは溶解度が非常に低い，第2章でカルサイト表面近傍ではガラスから溶出した  $\text{Si}$  を主成分とする層とカルサイトが反応層を形成することが

明らかとなっているため、 $\text{SiO}_2$ 非晶質層をカルサイト粒子同士のバインダーとし、カルサイト表面での $\text{SiO}_2$ 非晶質層との反応を利用したカルサイト多孔体の合成を考えた。

カルサイトのバインダーとなる材料として反応性の高いアモルファスシリカの利用が考えられるが、溶解・析出反応により結晶化すると反応性が低下する。したがって、沸点以上の飽和水蒸気圧下での水熱処理を利用することで、アモルファスシリカをゆっくりと反応させることを考えた。また、バインダーとなるアモルファスシリカ原料としては結晶化を抑制できるものが求められる。アモルファスシリカの結晶化に関して、中間酸化物として作用する Al を含むと、結晶化が阻害されることが報告されている<sup>10)</sup>。

本研究では、カルサイト表面で $\text{SiO}_2$ 非晶質層とカルサイトを反応させたカルサイト多孔体の合成を目的とするが、そのためにはアモルファスシリカの水熱下での反応性の制御が問題となる。この問題を解決するために、アモルファスシリカの化学組成を容易に制御可能であり、カルサイト表面にアモルファスシリカの微粒子をコーティングさせることが可能なゾル-ゲル法を用いた。沸点以上の飽和水蒸気圧下での水熱処理により、カルサイトを主材として少ないバインダーで多孔質固化体を合成するためにゾル-ゲル法により合成したシリカゲルからの反応物を強度発現材として検討し、水熱下での反応・強度発現メカニズムを明らかにすることとした。Al の添加により水熱下でのシリカゲルの反応性を制御することで、カルサイトとシリカゲルを効率的に反応させて、カルサイトを主材とした多孔質固化体を合成することを試みた。

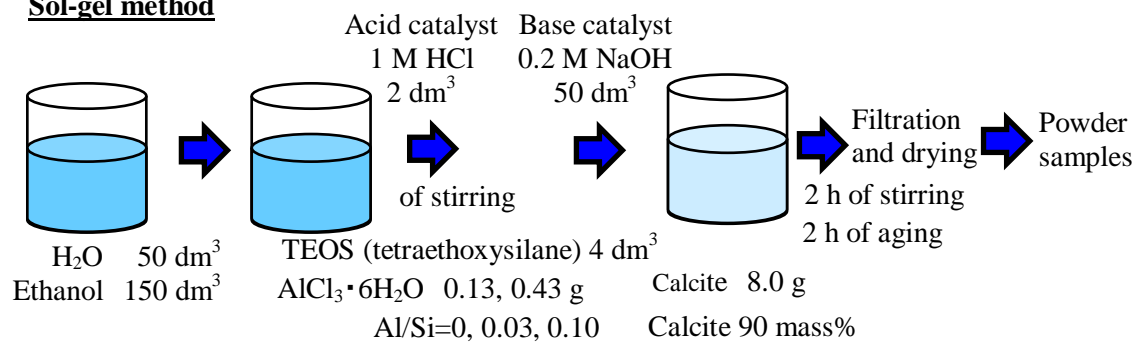


### 3-2 実験方法

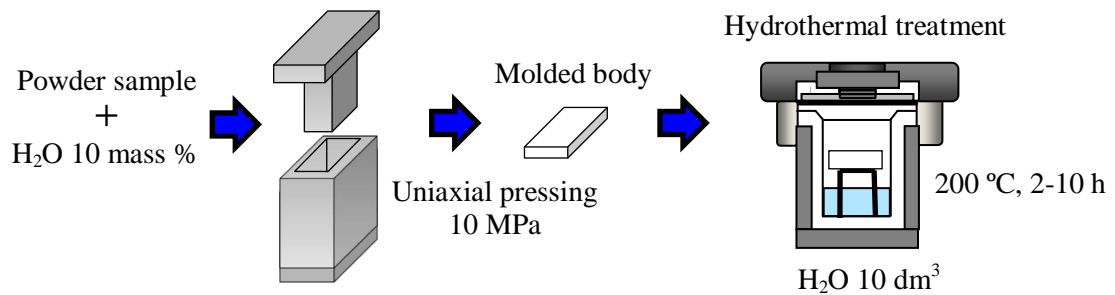
Figure 3-1 に実験のフローを示す．出発原料のシリカゲルはゾル-ゲル法により合成した．4 mL のテトラエトキシシラン (TEOS) をエタノール 150 mL と水 50 mL の混合溶媒に添加した．Al を含む試料を合成する場合，モル比が  $\text{Al/Si} = 0.03, 0.10$  となるように  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を添加した．酸触媒として 1 mol/L の塩酸を 2 mL 添加し，2 時間攪拌した．塩基触媒として 0.2 mol/L の水酸化ナトリウムを 50 mL と 8 g のカルサイト粉末 ( $d_{50}=5 \mu\text{m}$ , 和光純薬製，アルカリ分析用) を添加し 2 時間攪拌した後，2 時間養生させた．ろ過し，水とエタノールを用いて洗浄した後，80 °C で乾燥し粉末試料を得た．この粉末試料に成形水を 10 mass% 添加し，10 MPa で一軸加圧成形した．成形体を 200 °C の飽和水蒸気圧下で 2~10 時間水熱処理を施した．シリカゲル合成時に Al を添加しない試料を CSA0, Al を Al/Si モル比で 0.03, 0.10 添加した試料をそれぞれ CSA3, CSA10 とした．

ゾル-ゲル法により合成したカルサイト/シリカゲル複合体と水熱固化体の破断面及び研磨面を，走査型電子顕微鏡 (SEM, 日立製作所製，S4100) 及び X 線マイクロアナライザー (EPMA, 日本電子製，JXA-8500) により観察した．示差熱重量分析 (TG-DTA, リガク製，TG8120) を用いて，複合体中のカルサイト，水及びシリカゲル重量を求め，EDS により水熱処理前のシリカゲルの Al/Si モル比及び Na/Si モル比を求めた．得られた試料を三点曲げ試験 (島津製作所製，EZ Graph) により曲げ強度を測定した．試料の大きさは  $3.5 \times 15 \times 40 \text{ mm}$  で，下部支店間距離 35 mm，クロスヘッドスピード 0.5 mm/min の条件で行った．試料の結晶相は粉末 X 線回折法 (XRD, リガク製，RINT2200VL) により同定した．ピクノメータにより試料の比重を求めた．固化体の気孔率はアルキメデス法を用いて測定した．水銀圧入法 (MIP, Quantachrome Instruments 製，Poremaster33P) により，細孔径分布と細孔容量を求めた．

### Sol-gel method



### Hydrothermal solidification



**Fig. 3-1.** Flowchart of sample preparation process.

### 3-3 実験結果

Figure 3-2 にゾル-ゲル法により合成したシリカゲル粒子をコーティングしたカルサイト粒子の SEM 写真を示す。Al 添加の有無や添加量によらず、0.1  $\mu\text{m}$  程度の球状のシリカゲル粒子がみられた。球状のシリカゲル粒子は凝集しており、5  $\mu\text{m}$  程度のカルサイト粒子表面にコーティングされている様子がみられた。

Table 3-1 に熱重量分析によるシリカゲル粒子の組成分析の結果を示す。800  $^{\circ}\text{C}$  付近の脱炭酸による重量減少とそれまでの重量減少からカルサイト量と水分量を求め、残りの重量から CaO 量を除いた重量をシリカゲル量とした。いずれの試料もカルサイト量は 85~86 mass% で、水分量は 2~3 mass% であり、シリカゲルを 12 mass % 程度含む。ピクノメータにより求めたカルサイトの比重は 2.83  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、シリカゲルの比重は 2.24  $\text{g}/\text{cm}^3$  であった。カルサイト粒子 ( $d_{50}=5 \mu\text{m}$ ) の表面を約 0.28  $\mu\text{m}$  程度の厚さでシリカゲル粒子がコーティングされていると考えられる。カルサイト粒子表面に 0.1  $\mu\text{m}$  程度の球状のシリカゲル粒子が 2~3 層程度コーティングされており、バインダーとして作用するのに十分な量のシリカゲルが存在すると考えられる。EDS による組成分析の結果、CSA0 はシリカゲル中に Na/Si モル比で 0.36 の Na を含み、CSA3 は Na/Si モル比で 0.24 の Na を含み、Al/Si モル比は 0.03 であった。CSA10 は、Na/Si モル比で 0.20 の Na を含み、Al/Si モル比は 0.07 であった。

中間酸化物である Al はシリカネットワークの中で、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  モル比が 1 より低い場合、網目形成酸化物として作用することが知られている<sup>11)</sup>。したがって、Al はいずれの条件でも網目形成酸化物として作用していると考えられる。1 つの Al が Si の非架橋酸素を結合すると電荷補償のために 1 つの  $\text{Na}^+$  や  $\text{H}^+$  を取り込むが、結合により 2 つの非架橋酸素を失うため、取り込まれる  $\text{Na}^+$  や  $\text{H}^+$  が少なくなる。そのため、Al 添加量が増加するに伴い Na 量が減少したと考えられる。

Figure 3-3 に処理時間に対する曲げ強度の変化を示す。CSA0 では、曲げ強度の増加はみられなかった。CSA3 では、2 時間で約 4 MPa の曲げ強度を示した。5 時間の処理で約 8 MPa の曲げ強度を示したが、10 時間の処理で約 6 MPa まで低下した。CSA10 では、曲げ強度は処理時間の増加に伴い増加し、10 時間で約 5 MPa の曲げ強度を示した。Al を添加した場合、強度発現を示した。

Figure 3-4 に水熱処理前後の試料の XRD による回折線パターンを示す。CSA0 では、2 時間では処理前と比べて回折線パターンに変化がみられないが、5 時間では新たな回折線パターンがみられた。回折線パターンから、SSZ-24 (PDF#45-0130,  $\text{SiO}_2$ )、K-phase

(PDF#35-0311,  $\text{Ca}_7\text{Si}_{16}\text{O}_{38}(\text{OH})_2$ )と Quartz (PDF#78-1254)が生成した。シリカゲルと水酸化ナトリウムを出発原料にした 200 °C の水熱処理により, Quartz が結晶化することが報告されており<sup>12)</sup>, 200 °C の水熱条件下ではシリカゲルから Quartz が結晶化しやすいと考えられる。7.5 ° 付近にみられる SSZ-24 の(100)面と K-phase の(001)回折線及び 15 ° 付近にみられる SSZ-24 の(200)面と K-phase の(002)回折線は区別が難しいが, 30.8 ° 付近には K-phase の(004)面の回折線がみられた。SSZ-24 の(400)面の回折線は 30 ° 付近にあるが, カルサイトの(104)面の回折線と重なるため確認できなかった。しかし, 7.5 ° と 15 ° 付近にみられる回折線は K-phase よりも SSZ-24 の回折線パターンに一致しており, 21 ° 付近には SSZ-24 の(002)面の回折線がみられることから, SSZ-24 と K-phase がともに生成していると考えられる。CSA3 では, 5 時間までに回折線パターンに変化がみられないが, 10 時間で SSZ-24, K-phase と Quartz が生成した。CSA10 では, 10 時間までに回折線パターンに変化はみられなかった。Al の添加による結晶相への影響はみられなかった。強度発現を示さない CSA0 では 5 時間で SSZ-24, K-phase と Quartz が結晶化した。CSA3 でも, 10 時間で SSZ-24, K-phase と Quartz の結晶化が起こるとともに強度の低下がみられ, 結晶相がみられない CSA10 では強度の低下はみられなかった。XRD により SSZ-24, K-phase と Quartz の回折線パターンがみられることで, 曲げ強度が低下することから, SSZ-24, K-phase と Quartz の結晶化が強度低下を引き起こすと考えられる。

Figure 3-5 に各水熱固化体の破断面の SEM 写真を示す。CSA0 では, 2 時間で球状のシリカゲル粒子はみられなかった。カルサイト粒子上に溶解したシリカゲルが残留している可能性を検討するために, 処理前後での比重の変化をピクノメータにより求めた。処理前の粉末試料の比重は  $2.77 \text{ g/cm}^3$  であり, カルサイト粒子と比重の小さいシリカゲルが存在するため, カルサイトよりも低い比重を示した。2 時間の処理で試料の比重は処理前同じ  $2.77 \text{ g/cm}^3$  であったことから, カルサイト表面上には溶解したシリカゲルが接していると考えられる。5 時間で  $1 \mu\text{m}$  程度の板状粒子と  $0.1 \mu\text{m}$  程度の球状粒子がみられた。10 時間でも  $1 \mu\text{m}$  程度の板状粒子と  $0.1 \mu\text{m}$  程度の球状粒子がみられ,  $5 \mu\text{m}$  程度の短冊状粒子が新たに析出した。斜方晶系である K-phase は短冊状の形態をとりやすいことから, 短冊状粒子は K-phase と考えられる。CSA3 では, 2 時間でシリカゲル粒子の表面が溶解し粒子同士が反応している様子と溶解してカルサイト粒子表面に溶解したシリカゲルが接している様子がみられた。処理前の試料の比重は  $2.75 \text{ g/cm}^3$ , 2 時間で  $2.70 \text{ g/cm}^3$  となり, 水熱処理後も比重の増加がみられなかったことから, 溶解した

シリカゲルはカルサイト粒子表面に接していると考えられる。5 時間ではカルサイト粒子のエッジ部分に板状粒子の析出が多くみられた。球状のシリカゲル粒子はみられないことから、溶解したシリカゲルはカルサイト表面に接したまま残っていると考えられる。10 時間で 1  $\mu\text{m}$  程度の板状粒子の生成量が多くなり、析出物が粒子間隙に生成している様子がみられた。CSA10 では、2 時間でシリカゲル粒子の表面が溶解して粒子同士が反応しているが、ほとんどのシリカゲル粒子が球状の形態を維持したままであった。5 時間では、カルサイト粒子のエッジ部分の一部に 1  $\mu\text{m}$  程度の板状粒子が生成している様子とシリカゲル粒子が連結した構造がみられた。10 時間では板状粒子の生成と溶解したシリカゲルがカルサイト表面に残留している様子がみられた。カルサイト粒子のエッジ部分で板状粒子の生成がみられるが、カルサイト粒子の形態や粒径に変化はみられなかった。Al の添加によってシリカゲルの反応性が異なり、Al を添加するとシリカゲルの反応が均一に進行する様子がみられた。

Figure 3-6 に処理時間に対する気孔率の変化を示す。水熱処理前の成型体の気孔率は Al 添加の有無や添加量によらず約 48 %であった。CSA0 では、5 時間まで気孔率はほとんど変化せず、10 時間で気孔率は約 47 %となった。CSA3 では、2、5 時間で気孔率は減少して約 47 %となったが、10 時間では増加し約 48 %となった。CSA10 では、2 時間で気孔率は減少し約 46 %となったが、5、10 時間で気孔率は約 48 %まで増加した。いずれの条件でも気孔率は 48 %前後となり、ほとんど変化がみられなかった。曲げ強度と気孔率には相関がなく、気孔率が 46~48 %とほとんど変化しないにも関わらず Al を添加した場合に強度発現を示した。

得られた固化体の開気孔、閉気孔を含む気孔率を求めるため、5 時間の処理で得られた試料の真密度から固体部分の体積を求めた。固体部分と試料の体積から開気孔、閉気孔を含む気孔率を求めた。5 時間の処理で得られた固化体の真密度は、CSA0 で 2.77  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、CAS3 で 2.71  $\text{g}/\text{cm}^3$ 、CSA10 で 2.84  $\text{g}/\text{cm}^3$  であった。開気孔、閉気孔を含む気孔率を求めると、いずれの試料も 48 %前後であり、アルキメデス法により求めた気孔率と同じであることから、試料中に閉気孔はほとんど存在しないと考えられる。

Figure 3-7 に MIP による水熱処理前後の試料の細孔径分布の変化を示す。CSA0 では、処理前は 0.1 と 1  $\mu\text{m}$  にピークを持つバイモーダルな細孔径分布がみられた。Figure 3-2 の SEM 写真から、5  $\mu\text{m}$  程度のカルサイト粒子上に 0.1  $\mu\text{m}$  程度のシリカゲル粒子があることから、カルサイト粒子の間隙に由来する細孔が 1  $\mu\text{m}$  程度に、シリカゲル粒子の間隙に由来する細孔が 0.1  $\mu\text{m}$  程度にピークを持つ細孔径分布としてみられたと考えら

れる．2時間でシリカゲル粒子間隙に由来する  $0.1\ \mu\text{m}$  のピークが消失し， $1\ \mu\text{m}$  のピークが大径側へシフトした．Figure 3-5 で示した SEM 写真から明らかなように，2時間でシリカゲル粒子が溶解するため，シリカゲル粒子間隙に由来する  $0.2\ \mu\text{m}$  のピークが消失した．カルサイト粒子間隙はシリカゲル粒子により一部充填されて  $1\ \mu\text{m}$  程度のピークを持つ細孔径分布を形成しているため，シリカゲル粒子の溶解に伴いカルサイトの粒子間隙が広がったと考えられる．処理時間の増加により，大径側のピークが小径側にシフトしながら減少し，新たに  $0.2\ \mu\text{m}$  付近にピークを持つ細孔径分布が得られた．析出物によりカルサイト粒子間隙が充填されるため， $1\ \mu\text{m}$  のピークが小径側へシフトを伴いながら減少したのと考えられる．新たに生成した  $0.2\ \mu\text{m}$  付近のピークは析出物の粒子間隙とカルサイトと析出物の間隙に由来するものと考えられる．2時間で溶解したシリカゲルは  $0.2\sim 0.3\ \mu\text{m}$  程度の厚さでカルサイト表面に存在すると考えると， $0.2\ \mu\text{m}$  付近の細孔径分布のピークはカルサイトと析出物の間隙が含まれていると思われる．析出物の生成量が多くなり，カルサイト粒子間隙を充填しても，カルサイトと析出物に隙間が生じるため，強度発現を示さなかったと考えられる．CSA0 では，MIP より求めた細孔容量の変化と Figure 3-6 で示した気孔率の変化が一致しない．Figure 3-5 の SEM 写真からシリカゲルの反応が不均一に進行していることから，MIP より求めた細孔容量の結果は誤差が大きいものと考えられる．CSA3 では，成形時の細孔径分布と細孔容量は CSA0 と変わらない．2時間でシリカゲルの溶解により  $0.1\ \mu\text{m}$  程度のピークは消失するが， $1\ \mu\text{m}$  のピークのシフトはみられなかった．Figure 3-5 で示した SEM 写真から，シリカゲル粒子の球状形態が保たれるため，カルサイト粒子の間隙に変化があまりみられなかったと考えられる．5時間で  $0.1\ \mu\text{m}$  程度の細孔が微増した．Figure 3-5 で示した SEM 写真から，カルサイト表面の一部に  $1\ \mu\text{m}$  程度の板状粒子の生成がみられ，その凝集構造により  $0.1\ \mu\text{m}$  程度の細孔が形成されたと考えられる．10時間では，板状粒子の生成量が多くなるため，その凝集構造に由来する  $50\ \text{nm}$  程度にピークを持つ細孔が増加した． $1\ \mu\text{m}$  程度のカルサイト粒子間隙に由来するピークの小径側へのシフトは，板状粒子により粒子間隙が充填されたためと考えられる．カルサイトと析出物の間隙に由来する  $0.2\ \mu\text{m}$  程度の細孔がみられたことから，10時間では析出物の生成量が多くなるに伴い，カルサイトと析出物との間に空隙が形成されるため強度が低下したと考えられる．2時間で細孔容量はシリカゲル粒子の凝集構造がなくなるため減少すると考えられる．処理時間の増加に伴い板状粒子により凝集構造が形成されるため，細孔容量は増加した．細孔容量の変化は気孔率の変化と同じ傾向を示した．CSA10 では，処理前は  $0.1$  と  $1\ \mu\text{m}$

にピークを持つバイモーダルな細孔径分布がみられた。2 時間では 0.1~0.3  $\mu\text{m}$  程度の細孔が残り、1  $\mu\text{m}$  にピークを持つ細孔径のシフトはみられなかった。Figure 3-5 で示した SEM 写真から、シリカゲル粒子が球状のまま連結している様子がみられており、シリカゲル粒子の間隙に由来する細孔が残留していると考えられる。5 時間では 1  $\mu\text{m}$  にピークを持つ細孔が増加した。10 時間では新たに 0.1  $\mu\text{m}$  程度の細孔が微増した。10 時間でもカルサイトと析出物の間隙に由来する 0.2  $\mu\text{m}$  程度の細孔がみられず、強度低下も起こらない。細孔容量の変化は気孔率の変化と同じ傾向を示した。

Al を添加することでシリカゲルの反応性が異なり、水熱処理による SSZ-24, K-phase と Quartz の結晶化や析出物の形態に大きく影響した。Al を添加しない場合、2 時間で球状形態のシリカゲルは溶解により消失するが、Al を添加した場合、球状のシリカゲルが残っている様子がみられ、Al 添加量が増加すると残留する球状のシリカゲルは多くなった。Al 添加によってシリカゲル中で網目修飾酸化物として作用する Na 量が減少するため、シリカゲルの溶解が抑制されたと考えられる。また、XRD の結果から Al の添加量が SSZ-24, K-phase と Quartz の結晶化に影響すると考えられる。Al を添加しない場合、カルサイトの溶解度が低いため、Ca/Si モル比の低い K-phase の生成や CaO を含まない SSZ-24 や Quartz がみられた。Al の添加により SSZ-24, K-phase と Quartz の結晶化は抑制された。Al を添加することで反応が均一に進行するようにみえるのは、Al によってシリカゲルの溶解と SSZ-24, K-phase と Quartz の結晶化が律速されるためと考えられる。

固化体の強度発現に影響する気孔率は処理時間や Al 添加量によってほとんど変化がみられなかった。2 時間で Al を添加しない場合は曲げ強度の増加はみられないが、Al を添加した場合、曲げ強度は増加した。SEM と MIP の結果から (Figure 3-5, 7), 2 時間ではシリカゲル粒子が溶解して、カルサイト表面に非晶質層が形成されていることが明らかである。Al を添加しないとシリカゲルの球状形態はなくなり、溶解したシリカゲルはカルサイト表面に接しているが、Al を添加した場合、シリカゲルの球状の形態が維持されていた。Al を添加しない場合、シリカゲルの溶解によりカルサイト粒子間隙が広がるため、カルサイト表面に非晶質層が形成されても強度発現を示さなかったと考えられる。Al を添加した場合、シリカゲルの溶解が抑制されるため、シリカゲルの溶解によるカルサイト粒子間隙の広がりは見られない。また、シリカゲルの形態が維持されて非晶質層が連続的に連なることで、強度発現を示したと考えられる。XRD の結果から、強度発現が析出物の結晶化に影響することがわかっている。CSA0 では、5 時間

以上の処理で SSZ-24, K-phase と Quartz の結晶化がみられ強度発現を示さなかった。MIP の結果から (Figure 3-7), SSZ-24, K-phase と Quartz の結晶化によりカルサイトと析出物との間に隙間を生じるため、強度発現が抑制されと考えられる。CSA3 では、曲げ強度が 5 時間で増加し、SEM 写真から (Figure 3-5), カルサイト表面には溶解したシリカゲルが残留し、カルサイト粒子のエッジ部分に板状粒子の生成がみられた。非晶質層と板状粒子がともにみられる場合、析出物が強度発現に大きく寄与していると考えられる。10 時間では SSZ-24, K-phase と Quartz が結晶化し、MIP の結果から (Figure 3-7), カルサイトと析出物の間に隙間を生じ強度が低下したと考えられる。CSA10 では、10 時間でも SSZ-24, K-phase と Quartz の結晶化はみられずカルサイト表面に非晶質層が残るために、処理時間に対して強度は増加した。析出物のバインダーとしての作用を評価するために、ヤング率を比較した。ヤング率が高いほど、カルサイト粒子と析出物の接点数が多くなると考えられるため、バインダーの強度発現への寄与を検討できると考えられる。CSA0 では、水熱処理時間によるヤング率の変化はみられずに約 2.0 GPa のままであった。CSA3 の場合、ヤング率の変化は曲げ強度の変化と同じ傾向を示し、2 時間で  $2.8 \pm 0.4$  GPa, 5 時間で  $4.6 \pm 0.1$  GPa と最大となった後、10 時間では  $4.1 \pm 0.1$  GPa まで低下した。CSA10 のヤング率は 2 時間で  $2.2 \pm 0.4$  GPa, 5 時間で  $2.9 \pm 0.5$  GPa, 10 時間で  $4.4 \pm 0.8$  GPa を示し、処理時間の増加とともに増加した。非晶質層と析出物がともに存在する場合、高い曲げ強度とヤング率を示した。多孔体の強度は気孔率<sup>13-15)</sup>や気孔径<sup>14)</sup>に大きく依存するが、SiC 多孔体において SiO<sub>2</sub> ガラス層を持つ材料が高い強度を示すことが報告されていることから<sup>9,16)</sup>、本系でも非晶質層が機械的特性に影響を与えていると考えられる。CSA3 の 5 時間の処理や CSA10 の 10 時間の処理の場合、板状粒子の析出がみられ、非晶質層のフィラーとして析出物が作用することで強度発現に寄与する可能性が考えられる。

Figure 3-8 に CSA3 の研磨面を SEM 観察と EPMA 分析により評価した結果を示す。研磨面の白い部分はカルサイトと溶解したシリカゲルで、より明るい部分がカルサイトである。研磨面の暗いグレー部分は樹脂で固化体の空隙を示し、明るいグレー部分は板状粒子である。2 時間では、カルサイトの周囲に析出物の生成はみられなかったが、粒子径の小さいカルサイトが円形・扇状に配列している様子がみられた。5 時間では、ほとんどのカルサイトは自形の菱面体形を維持しているが、円形・扇状に配列した粒子径の小さいカルサイトの周囲に板状粒子が多く生成している様子がみられた。10 時間では、板状粒子の生成量が多くなり、円形・扇状に配列したカルサイト粒子の内側の空隙

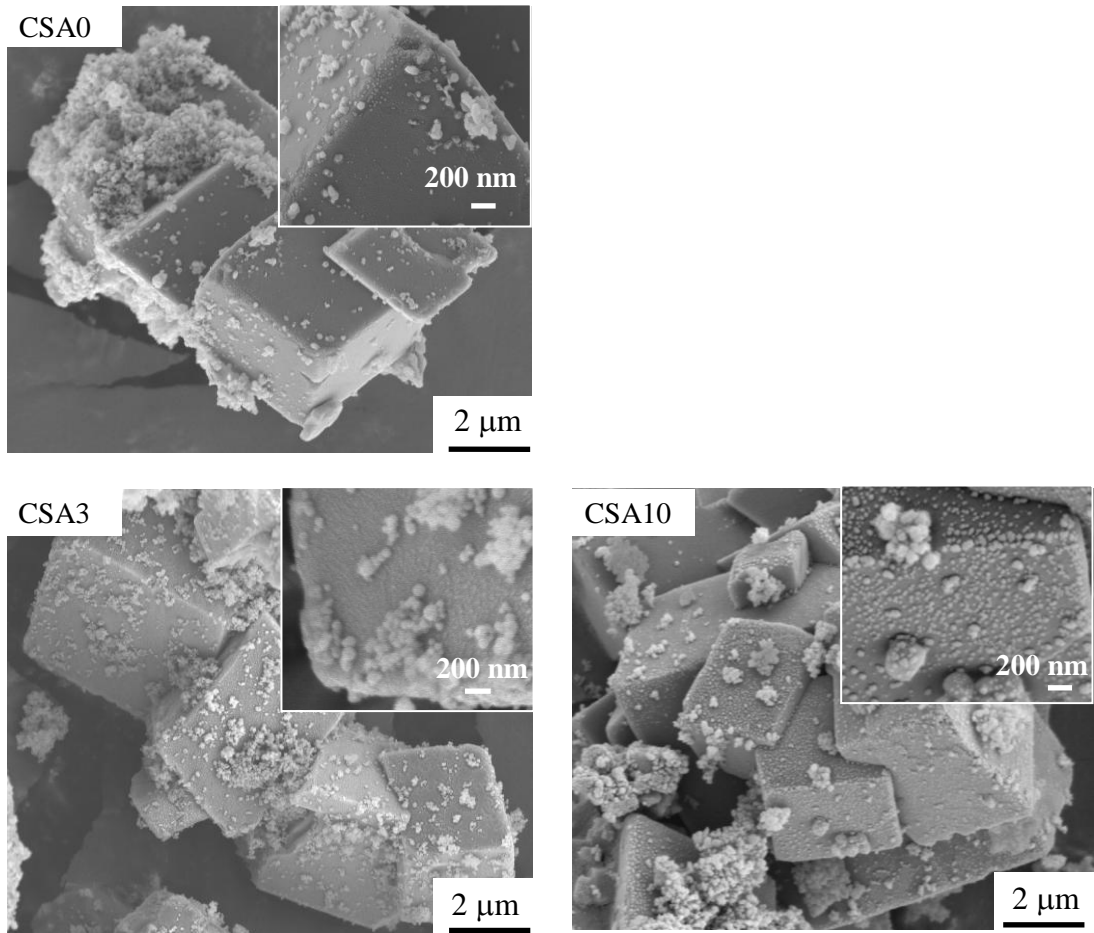


は板状粒子が充填している部分が多くみられた。Table 3-2 にカルサイトの周囲を EPMA により分析した結果を示す。SEM 写真の白丸で示したポイントの EPMA 組成分析の結果から、2 時間では Si のシグナルがほとんどみられない。5, 10 時間で生成した板状粒子は CaO と SiO<sub>2</sub> を主な構成成分としており、その強度比から考える限り XRD で確認されたケイ酸カルシウム水和物 K-phase と SSZ-24 がともに生成していると考えられる。析出物の形態に明らかな形態の違いがみられなかったことから、K-phase と SSZ-24 は複合相を形成している可能性が考えられる。

円形に沿ってカルサイト粒子が集まるのは、液滴の表面張力によって粒子径の小さいカルサイトが引き付けられた可能性が高く、シリカゲルの溶解によって液滴と周りに集まった粒子径の小さなカルサイト粒子との反応により K-phase が生成し、溶液からは SSZ-24 が析出することで、K-phase と SSZ-24 の複合相を形成したと思われる。粒子径の小さいカルサイトに囲まれた円形部分では板状粒子の析出が起こりやすいが、シリカゲルが多く存在する部分では板状粒子の生成はみられなかった。研磨面の観察からカルサイト粒子のほとんどは自形の形態を維持したままで、Figure 3-5 に示した破断面の SEM 観察から明らかなように、カルサイト粒子表面の板状粒子と非晶質層がカルサイト粒子同士のバインダーとして作用していると考えられる。カルサイトが円形・扇状に配列する場合、カルサイトの表面が反応した場合とシリカゲルが多く存在する場合では反応環境の条件が異なると考えられるが、本研究の結果からはこれ以上の議論はできない。

### 3-4 まとめ

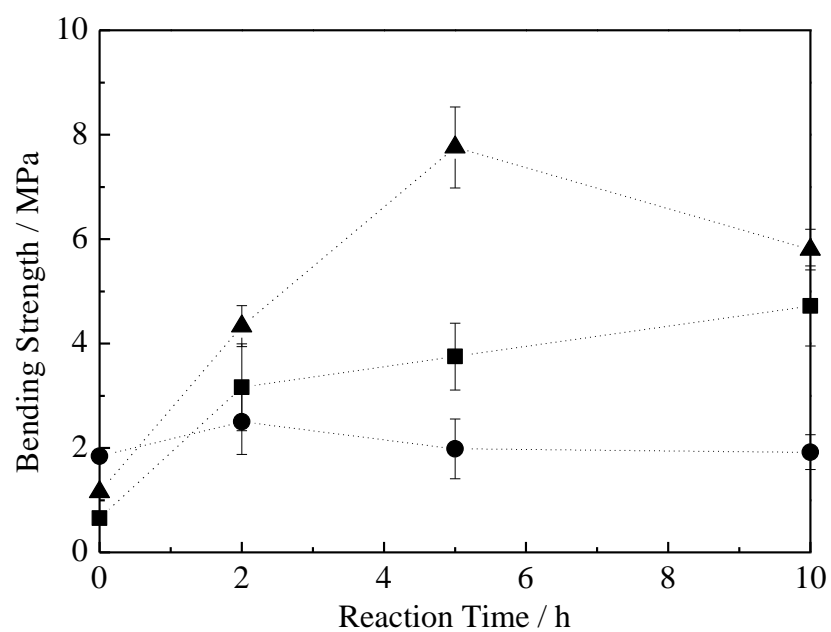
1. Al を含むシリカゲル (Al/Si=0.03, 0.10)を用いることで、ゾル-ゲル法により合成したカルサイトとシリカゲルの成形体から 200 °C の飽和水蒸気圧下の処理により、気孔率~48 %, 曲げ強度~8 MPa (Al/Si=0.03, 5 時間)のカルサイトを主材とした多孔体が合成できた.
2. 得られたカルサイト多孔体の気孔のほとんどは開気孔であり、菱面体形のカルサイト粒子により連続した気孔が形成されていると考えられる.
3. カルサイト表面に接する非晶質層と板状粒子がカルサイト粒子同士のバインダーとして作用し、非晶質層と板状粒子がともにみられる場合、高強度、高ヤング率を示す.
4. カルサイトとシリカゲル混合物の水熱処理により、SSZ-24, K-phase と Quartz が生成し、生成量の増加により強度低下に寄与する. これは SSZ-24, K-phase と Quartz の結晶化により、カルサイトと析出物の間に隙間が生じるため、強度発現が抑制されることが考えられる.
5. シリカゲルの液滴に律速される反応とカルサイト表面に接するシリカゲルの反応の 2 つの反応が同時に進行することにより K-phase と SSZ-24 が生成すると考えられる.
6. Al の添加により SSZ-24, K-phase と Quartz の結晶化が抑制される. Al を添加するとシリカゲルに含まれる Na 量が減少するためシリカゲルの溶解が抑制されるため、Al を添加することでシリカゲルの溶解と SSZ-24, K-phase と Quartz の結晶化が律速となり反応が均一に進行している様子がみられた.



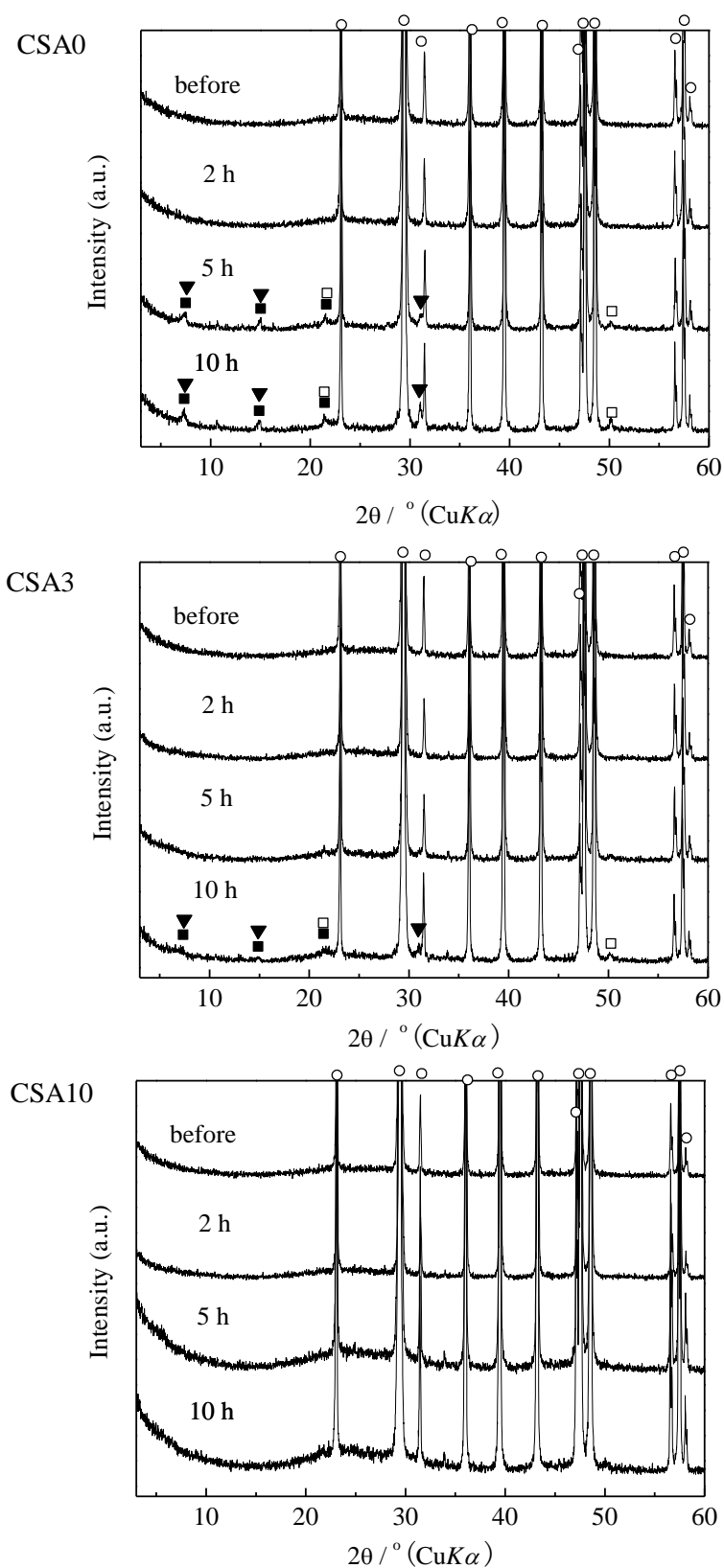
**Fig. 3-2.** SEM images of the prepared powder samples using sol-gel method.

**Table 3-1.** Chemical compositions of the prepared powder samples determined by TG-DTA.

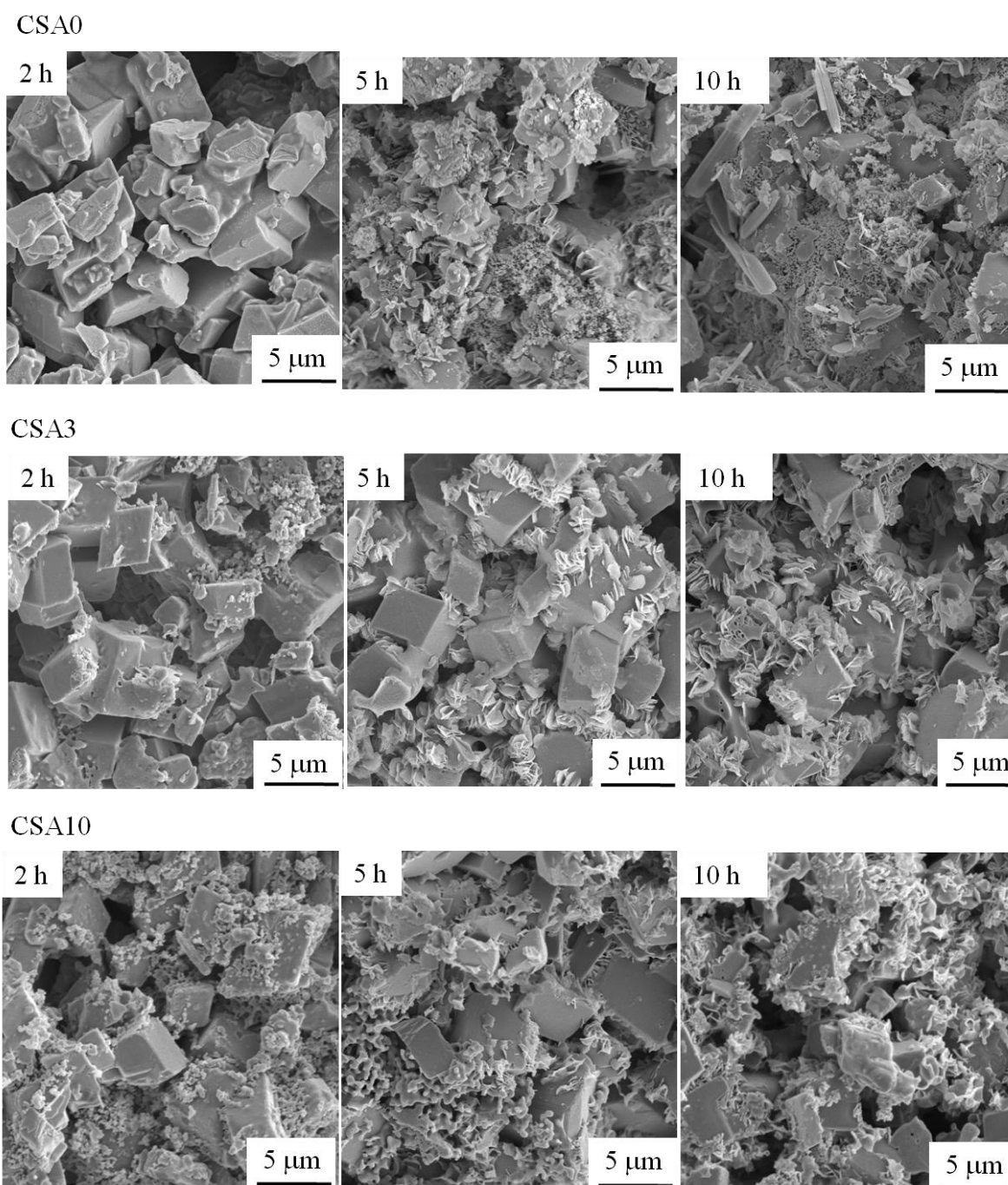
Component (mass %)	CSA0	CSA3	CSA10
Calcite	85.9	85.7	85.1
H <sub>2</sub> O	2.6	2.1	2.3
Silica gel	11.5	12.2	12.6



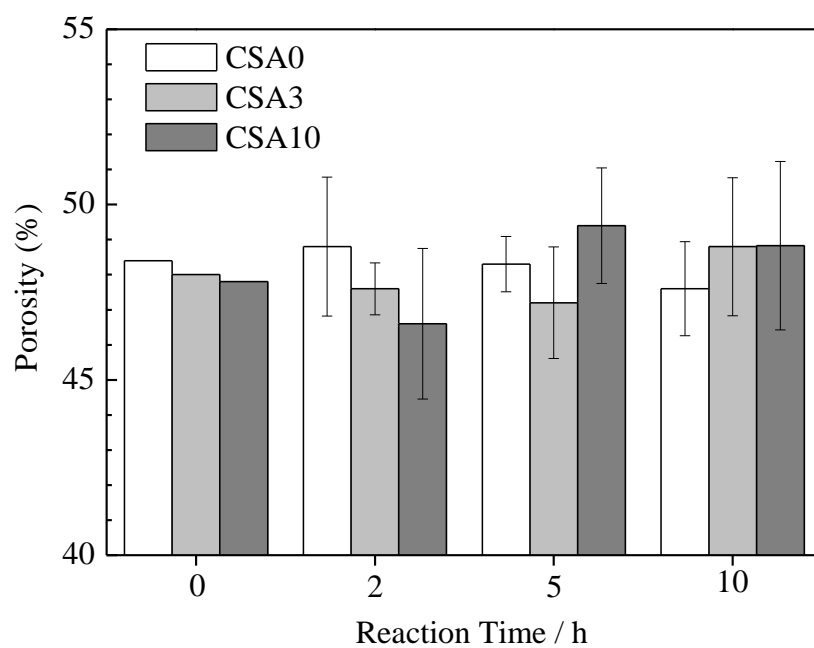
**Fig. 3-3.** Bending strength of the samples without Al element (●) and with Al/Si ratio of 0.03 (▲) and 0.10 (■) as a function of hydrothermal treatment time.



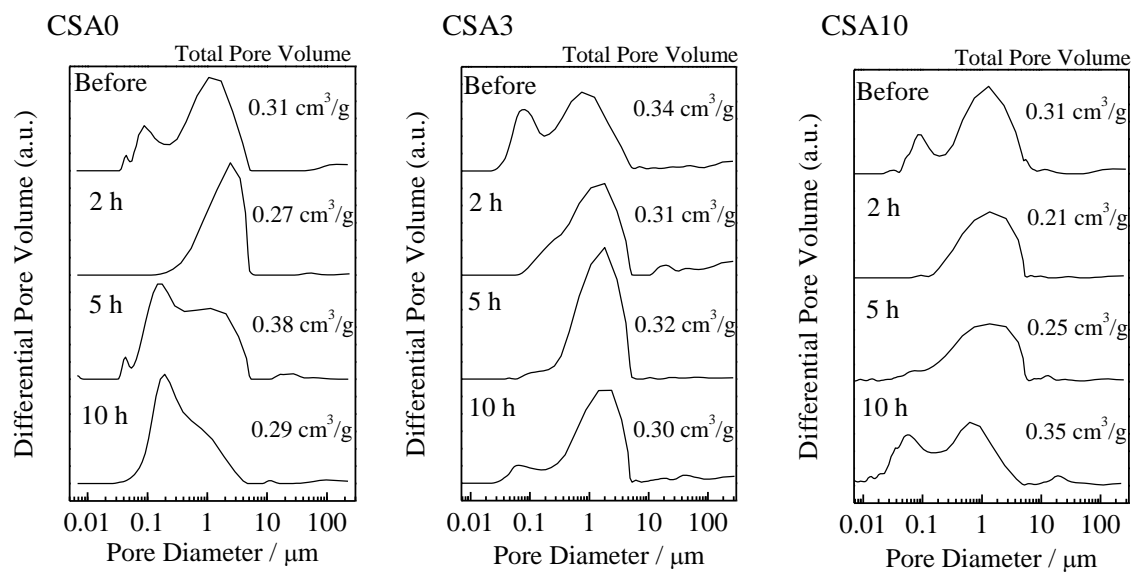
**Fig. 3-4.** XRD patterns of the samples before and after hydrothermal treatment. ○: Calcite, ■: SSZ-24 (PDF#45-0130,  $\text{SiO}_2$ ), ▼: K-phase (PDF#35-0311,  $\text{Ca}_7\text{Si}_{16}\text{O}_{38}(\text{OH})_2$ ), □: Quartz (PDF#78-1254)



**Fig. 3-5.** SEM images of fracture surface of the samples after the hydrothermal treatment.

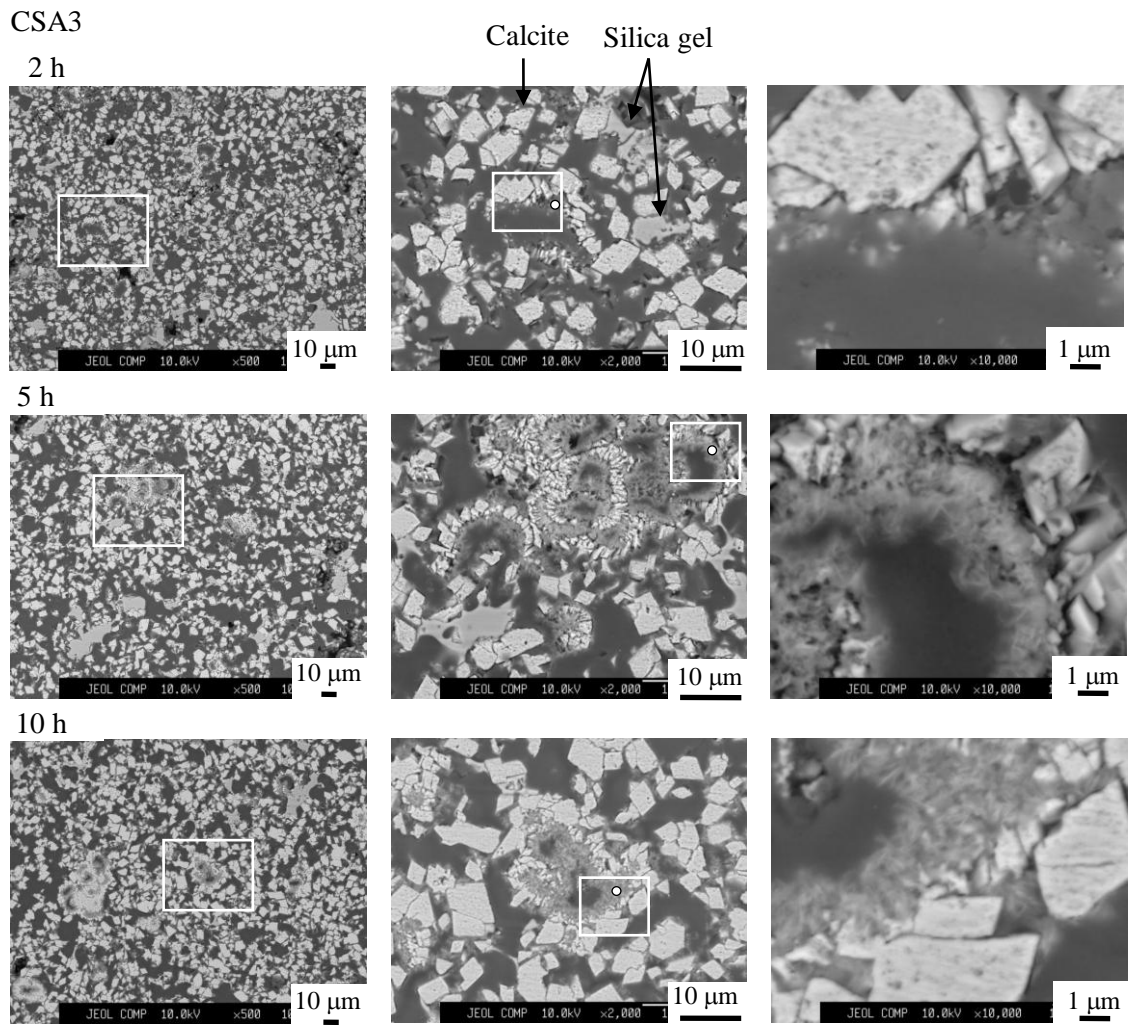


**Fig. 3-6.** Porosity of the samples without Al element (white) and with Al/Si ratio of 0.03 (light gray) and 0.10 (dark gray) as a function of hydrothermal treatment time.



**Fig. 3-7.** Pore size distribution curves of the samples before and after the hydrothermal treatment.





**Fig. 3-8.** SEM images of polished surface of the samples after the hydrothermal treatment.  
(○: EPMA analysis)

**Table 3-2.** Chemical compositions of polished surface after the hydrothermal treatment determined by EPMA.

	SiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2 h	21.2	77.2	1.6	—
5 h	61.1	32.8	6.1	—
10 h	65.1	27.0	6.9	1.0

## 参考文献

- 1) L. Liu, J. Ha, T. Hashida, S. Teramura, *Journal of Materials Science Letters*, **20**, 1791-1794 (2001).
- 2) S. Matsuya, X. Lin, K. Udoh, M. Nakagawa, R. Shimogoryo, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **18**, 1361-1367 (2007).
- 3) M. Fritz, A. M. Belcher, M. Randmacher, D. A. Walters, P. K. Hansma, G. D. Stucky, D. E. Mouse, S. Mann, *Nature*, **371**, 49-51 (1994).
- 4) C. M. Zaremba, A. M. Belcher, M. Fritz, Y. Li, S. Mann, P. K. Hansma, D. E. Mouse, J. S. Speck, G. D. Stucky, *Chemistry of Materials*, **8**, 679-690 (1996).
- 5) T. Kato, T. Suzuki, T. Amamiya, T. Irie, *Supramolecular Science*, **5**, 411-415 (1998).
- 6) G. Xu, N. Yao, I. A. Aksay, J. T. Groves, *Journal of the American Chemical Society*, **120**, 11977-11985 (1998).
- 7) W. Yue, A. N. Kulak, F. C. Meldrum, *Journal of Materials Chemistry*, **14**, 2291-2296 (2004).
- 8) W. Yue, R. J. Park, A. N. Kulak, F. C. Meldrum, *Journal of Crystal Growth*, **294**, 69-77 (2006).
- 9) J. She, J. F. Yang, N. Kondo, T. Ohji, S. Kanzaki, *Journal of the American Ceramic Society*, **85**, 2852-2854 (2002).
- 10) A. S. Araujo, A. O.S. Silva, M. J.B. Souza, A. C.S.L.S. Coutinho, J. M.F.B. Aquino, J. A. Moura, A. M.G. Pedrosa, *Adsorption*, **11**, 159-165 (2005).
- 11) R. R. Deshpande, H. Eckert, *Journal of Materials Chemistry*, **19**, 3419-3426 (2009).
- 12) K. Kosuga, A. Yamazaki, A. Tsunashima, R. Otsuka, *the Ceramic Society of Japan*, **100**, 326-331 (1992).
- 13) D. C. C. Lam, F. F. Lange, A. G. Evans, *Journal of the American Ceramic Society*, **77**, 2113-2117 (1994).
- 14) D. M. Liu, *Ceramics International*, **23**, 135-139 (1997).
- 15) B. D. Flinn, R. K. Bordia, A. Zimmermann, J. Rodel, *Journal of the European Ceramic Society*, **20**, 2561-2568 (2000).
- 16) Z. Y. Deng, T. Fukasawa, M. Ando, G. J. Zhang, T. Ohji, *Journal of the American Ceramic Society*, **84**, 2638-2644 (2001).

## 第4章 カルサイトとシリカゲルの成形体からの高シリカゼオライト SSZ-24 を含む複合材料の水熱合成

### 4-1 緒言

第3章では、カルサイトとシリカゲルの混合粉末の成形体から 200 °C の飽和水蒸気圧下で SSZ-24 と K-phase ( $\text{Ca}_7\text{Si}_{16}\text{O}_{38}(\text{OH})_2$ ) が生成することを報告した。K-phase は Ca/Si モル比 0.44 で、Trascottite グループに分類されるケイ酸カルシウム水和物のひとつであり、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  系で CaO とシリシクアシッドを出発物質としたシリカリッチな条件で 375 °C の水熱処理で合成されることが報告されている<sup>1)</sup>。本系では K-phase はカルサイトとシリカゲルの反応により生成すると考えられるが、カルサイトの溶解度が低いため  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  系の中でも低 Ca/Si モル比の K-phase が生成したと考えられる。しかし、SSZ-24 の生成についてはよくわかっていない。これまでに有機塩基を添加せずに SSZ-24 を合成した例はなく、カルサイトとシリカゲルからの SSZ-24 の合成はまったく新しい手法であるといえる。また、有機塩基を用いた合成法では有機物の除去に 550 °C の熱処理を必要とするが、カルサイトは酸処理により容易に除去が可能であるため、高温処理を必要としないゼオライト合成が可能となる。

ゼオライトは骨格の規則的な配列により、細孔径分布が均一な 0.3~1.0 nm の径を有したアルミノケイ酸塩の多孔質結晶であり、吸着剤、分離剤、触媒材料などに応用される<sup>2)</sup>。ゼオライトの構造は構成元素の  $\text{SiO}_4$  四面体及び  $\text{AlO}_4$  四面体が酸素原子を介して連結しており、その連結の仕方によって異なる結晶構造、細孔構造が形成される。国際ゼオライト学会 (International Zeolite Association, IZA) は、ゼオライトの構造をアルファベット 3 文字の構造コードで分類しており、Web 上で公開している<sup>3)</sup>。ゼオライトの細孔構造に吸着特性が依存することから、細孔径を規定する環の構成酸素原子数により、最も大きな細孔が酸素 8 員環の場合を小細孔ゼオライト、酸素 10 員環の場合を中細孔ゼオライト、酸素 12 員環の場合を大細孔ゼオライト、酸素 14 員環以上の場合を超大細孔ゼオライトと分類される。また、ゼオライトの静電場力、酸強度、親疎水性、耐熱性などの物理的性質は  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比に影響し、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が 5 より低いものは低シリカゼオライト、5 より高いものは高シリカゼオライトとされている<sup>4)</sup>。合成ゼオライトはシリカ源、アルミナ源、アルカリ源及び水からなる非晶質な原料の水熱処理により得られる。合成ゼオライト種は出発原料の種類、形状、組成や処理温度、pH によって変化する。また、構造選択性の高い陽イオン、有機塩基の選定により、構造形成を

促進した種々のゼオライト合成が報告されている。

無機塩添加の系では、NaOH を用いたゼオライト合成が報告されている。水熱処理により ZSM-5 (構造コード ; MFI), Mordenite (構造コード ; MOR), Ferrierite (構造コード ; FER), Zeolite A (構造コード ; LTA), Faujasite X, Y (構造コード ; FAU) などの低シリカゼオライトが結晶化する<sup>2, 5)</sup>。また、KOH と NaOH 共存系では Faujasite LSX が結晶化するなど無機カチオン種によりゼオライトの結晶構造が変化する<sup>6)</sup>。高シリカゼオライトを合成する方法としてはセシウム、ルビジウム添加による ZSM-5 の合成が報告されている<sup>5)</sup>。

有機塩基によって、シリカ成分に富み、天然には存在しないゼオライトが合成される。高シリカゼオライトはモレキュラーシーブ、触媒、吸着材料として応用されている。1967 年に SoconyMobil Oil 社によって Tetrapropylammonium イオンを利用した ZSM-5 の合成法が開発されてから、有機塩基を用いた新規な大孔径を持つ高シリカゼオライトの合成例が多く見出された。Al を含まないシリカゼオライトとしては、Silicalite-1 (構造コード ; MFI), Silicalite-2 (構造コード ; MEL), ZSM-12 (構造コード ; MTW), ZSM-22 (構造コード ; TON), Ferrierite (構造コード ; FER), SSZ-24 (構造コード ; AFI), SSZ-31 (構造コード ; STO) などが挙げられる<sup>7)</sup>。1987 年に米国 Chevron 社の Zones らにより初めて SSZ-24 が合成された<sup>8)</sup>。SSZ-24 は 12 員環を持つ高シリカゼオライトのひとつであり、N(16)-methlsparsteinum または 1-trimethylammonioadamantane を構造規定剤として水熱合成される<sup>9, 10)</sup>。SSZ-24 は 0.73 nm の一次元の細孔を有しており、ビフェニルのイソプロピル化反応の触媒<sup>11)</sup>、アルキンやベンゼンなど炭化水素の吸着剤<sup>12, 13)</sup>としての応用が考えられている。SSZ-24 の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比を制御することで、選択的な反応が進行することが報告されている<sup>11)</sup>。これまでに、アルミノシリケートを前駆体とした場合は Al を含む SSZ-24 を合成することは難しいが、Al を含む BEA を前駆体とすれば、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比 105 以上の SSZ-24 が合成できることが報告されている<sup>11)</sup>。しかし、有機塩基を添加しない系での高シリカゼオライトの合成についての報告はほとんどない。

有機塩基無添加での SSZ-24 の合成例はなく、カルサイトとシリカゲルの混合粉末の成形体から 200 °C の飽和水蒸気圧下で SSZ-24 と同時に K-phase が生成することから、SSZ-24 と K-phase の複合材料が合成できると考えられる。K-phase は親水性であり、SSZ-24 は疎水性材料であるため、複合化により親水・疎水性材料が合成できる。ゼオライト材料とその他の材料との複合化による材料の高機能化が検討されている。

ZSM-5/ZSM-11 (構造コード ; MEL)複合材料は高い活性と選択性を有する触媒として石油精製所などで工業的に利用されている<sup>14)</sup>. マイクロ細孔とメソ細孔を持つゼオライト複合体を合成することで吸着質の拡散性を向上させること目的として, ZSM-5/Mordenite<sup>15)</sup>や Mordenite/Tobermorite<sup>16)</sup>複合材料が開発されている. また, 吸着材として, アンモニアとCODをターゲットとしたMordenite /Activated carbon 複合材料<sup>17)</sup>, アセトアルデヒドとトルエンをターゲットとした Zeolite/Hydroxyapatite 複合材料<sup>18)</sup>, 光触媒機能を付加した TiO<sub>2</sub>/Zeolite 複合材料<sup>19)</sup>などの合成が報告されている.

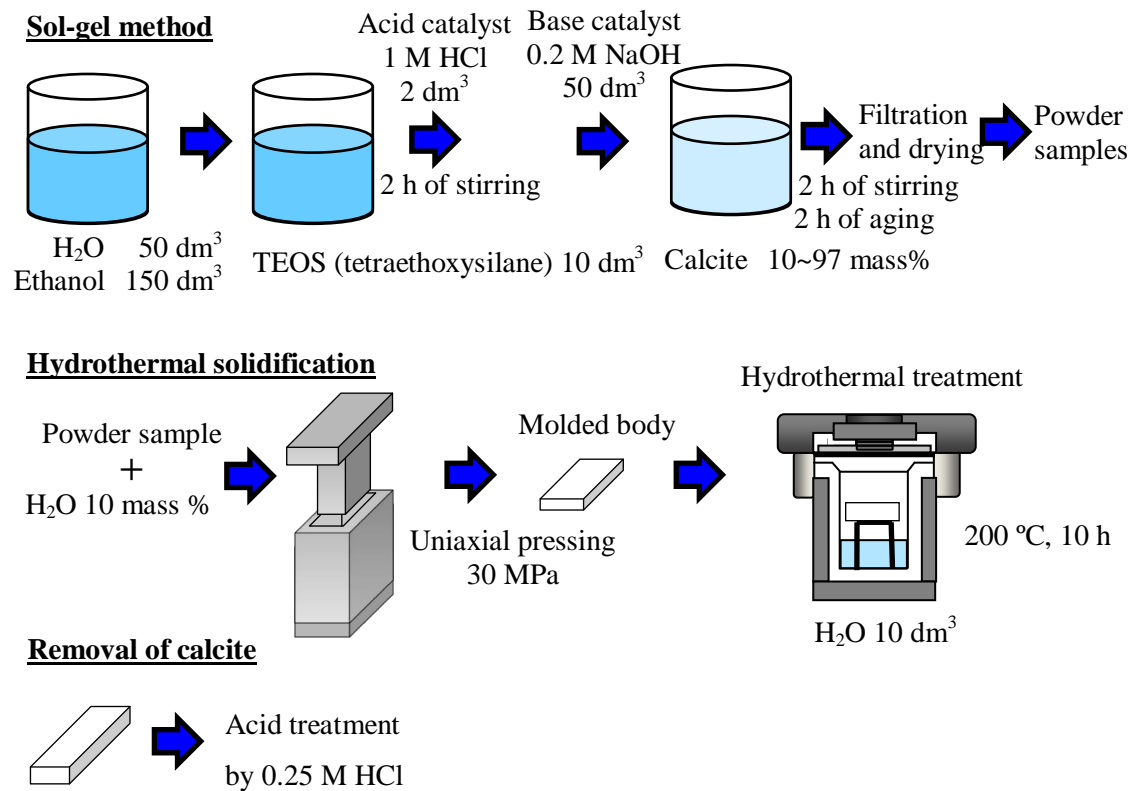
環境中には, 水中のアンモニウムイオンと有機物, 大気中のアンモニアや酢酸などの臭気成分とアルデヒドやアルコールなどの揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds, VOC)のように化学的性質の異なる有害成分が共存する. そのため, 有害物質の除去には多段階のプロセスが必要になる. また, 環境中では有害物質が希薄な状態で存在することが多く, 特定の吸着質に対しての吸着能が求められる. SSZ-24 はシリカ骨格のため疎水的な性質を持つ材料であり, 活性炭のように非極性分子との親和性が高いと考えられる. また, 0.73 nm の孔径を持つ一次元細孔の構造を有しており, 分子ふるいとしての効果による選択性の付加が期待できる. 一方, K-phase は化学組成から親水的な性質を持つ材料であり<sup>20)</sup>, 極性分子との親和性が高いと考えられる. したがって, カルサイトとシリカゲルの 200 °C の飽和水蒸気圧下での反応により SSZ-24 と K-phase の複合体を合成できれば親水・疎水的な性質を持つ複合材料として利用できる. 親水・疎水的な性質を持たせることで, 化学的性質の異なる有害物質が共存していても一段階の処理で除去でき, SSZ-24 の分子ふるい効果により希薄な有害成分を効率的に除去できる吸着材の開発が可能となる.

水熱下においてカルサイト添加によりシリカゲルから SSZ-24 と K-phase が生成することが明らかとなっているが, 親水・疎水的な性質を持つ複合材料の合成を考えるためにも, SSZ-24 と K-phase の生成条件を明らかとする必要がある. カルサイトを反応場として利用するため, 析出物の生成場が制限されて SSZ-24 と K-phase の複合材料が合成できると考えられる. カルサイトの反応が遅いため, カルサイト表面にシリカゲルを残して反応を促進させるために, 200 °C の飽和水蒸気圧下で反応させることが必要となる. 本研究では, SSZ-24 と K-phase の生成におけるカルサイト添加の役割を明らかにするため, カルサイト重量比の異なるカルサイトとシリカゲルの混合粉末を用いた 200 °C の飽和水蒸気圧下での反応を検討した.

## 4-2 実験方法

Figure 4-1 に実験のフローを示す．出発原料のシリカゲルとカルサイト混合粉末はゾル-ゲル法によりテトラエトキシシランを用いて合成した．10 mL の TEOS をエタノール 150 mL と水 50 mL の混合溶媒と混合した．酸触媒として 1 mol/L の塩酸を 2 mL 添加し，2 時間攪拌した．塩基触媒として 0.2 mol/L の水酸化ナトリウムを 50 mL とカルサイトを重量比で 10~97 mass% となるように添加し 2 時間攪拌した後，2 時間養生させた．ろ過し，水とエタノールを用いて洗浄した後，乾燥しシリカゲルとカルサイトの混合粉末試料を得た．また，カルサイトを添加せずにシリカゲルのみの粉末を合成した．粉末試料に成形水を 10 mass% 添加し，30 MPa で一軸加圧成形した．成形体を 200 °C の飽和水蒸気圧下で 10 時間水熱処理を施した．0.25 mol/L の塩酸を用いて，カルサイトの除去を行った．

酸処理前後の試料の結晶相は粉末 X 線回折法 (XRD, リガク製, RINT2200VL) により同定した．酸処理前後の試料を走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX, 日立製作所製, S4100) により観察した．成形体の気孔率をアルキメデス法により求めた．ピクノメータにより試料の比重を求めた．300 °C, 真空排気により前処理を行い，窒素ガス吸着法により試料の細孔特性を評価した (Quantachrome Instruments 製, Autosorb-1)．また，カチオン交換容量 (CEC) は酢酸アンモニア法により求めた<sup>21)</sup>．秤量した試料を 1M 酢酸アンモニウム溶液に 24 時間浸漬した．遠心分離を行い，上澄み液を捨てた．この試料を，80 % メチルアルコールで洗浄，遠心分離，上澄み液の除去を 4 回繰り返した後，ろ過捕集した．80 °C で 24 時間乾燥後，試料を 10 % 塩化カリウム溶液に 24 時間浸漬し，ろ過により固液分離を行った．溶液中の  $\text{NH}_4^+$  量をインドフェノールブルー法により定量し，カチオン交換容量を求めた．



**Fig. 4-1.** Flowchart of sample preparation process.

### 4-3 実験結果

Figure 4-2 にゾル-ゲル法により合成したシリカゲルと所定の重量のカルサイトを添加した場合に得られた試料の酸処理前の XRD 結果を示す. カルサイトを添加しない場合, Kenyaite (PDF#20-1157,  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{26}(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) の生成がみられた. Kenyaite は  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  系で, シリカゲルと水酸化ナトリウムを出発原料にした  $200^\circ\text{C}$  の水熱処理により得られることが報告されている<sup>22)</sup>. 本系では出発物質として Na を含むシリカゲルを用いていることから, カルサイトを添加しない場合, Kenyaite が生成したと考えられる. カルサイトを 10 mass% 添加した場合, Kenyaite に加えて SSZ-24 (PDF#45-0130,  $\text{SiO}_2$ ) と K-phase (PDF#35-0311,  $\text{Ca}_7\text{Si}_{16}\text{O}_{38}(\text{OH})_2$ ) が生成した. カルサイト添加量 10 mass% までは Kenyaite の生成がみられたが, さらにカルサイト添加量を増やすと Kenyaite の生成はみられなかった. カルサイト添加量 70 mass% までは, SSZ-24 と K-phase の回折線パターンがみられた. カルサイト添加量 90 mass% 以上ではカルサイトの回折線が強いため, SSZ-24 や K-phase の回折線パターンはみられなかったと考えられる.

Figure 4-3 にシリカゲルとカルサイトの混合粉末の水熱処理により得られた試料の酸処理前の SEM 写真を示す. カルサイトを添加しない場合, SEM 写真より  $5\text{ }\mu\text{m}$  程度の板状粒子の集合体のみられた. 小菅らは SEM 観察により, Kenyaite の形態は数  $\mu\text{m}$  程度の板状粒子の集合体としてみられることを報告しており<sup>22)</sup>, カルサイトを添加しない場合にみられた板状粒子は Kenyaite と考えられる. カルサイト添加量が 10 と 30 mass% の場合, 十数 $\mu\text{m}$  のシリカゲル凝集体がみられ, シリカゲル凝集体内に  $10\text{ }\mu\text{m}$  程度の柱状粒子が生成した. カルサイト添加量 50 mass % の場合, シリカゲルの凝集体の粒径は小さくなり, シリカゲル凝集体内にカルサイト粒子と  $5\text{ }\mu\text{m}$  程度の柱状粒子の生成がみられた. カルサイト添加量 70 mass% の場合, シリカゲルとカルサイトの凝集体がみられ, カルサイト粒子近傍には  $1\text{ }\mu\text{m}$  程度の板状粒子の生成がみられた. カルサイト添加量 90 mass% 以上の場合, シリカゲルとカルサイトの凝集体はみられず, カルサイトの表面上に析出物が生成した. カルサイト添加量 90 mass% 以上でみられた析出物は  $1\text{ }\mu\text{m}$  程度の板状粒子であった. XRD では回折線が確認できなかったが, SEM 写真よりカルサイト添加量 90 mass% 以上でも析出物がみられた.

SEM 観察により, カルサイト添加量 10~70 mass% までは水熱処理前にも数十 $\mu\text{m}$  程度のシリカゲルとカルサイトの凝集体が形成された. 一方, カルサイト添加量 90 mass% ではカルサイト粒子上にシリカゲル粒子が分散している様子がみられ, 数十 $\mu\text{m}$  程度のシリカゲルとカルサイトの凝集体はみられなかった. ピクノメータにより求めたシリカ



ゲルとカルサイトの比重はそれぞれ 2.24 と 2.83 g/cm<sup>3</sup>であり、比重から成形体中のカルサイトとシリカゲルの体積比率を求めた。カルサイト添加量 50 mass%以下では成形体に占めるシリカゲルの体積比率はカルサイトと比較して高い。また、カルサイト添加量 70 mass%ではカルサイトとシリカゲルの体積比は 65:35 であり、カルサイト添加量 90 mass%では 88 : 12 と明らかに固化体中に占めるカルサイトの体積比率が高くなる。水熱処理後、カルサイト添加量が少ない場合、シリカゲルの凝集体内に析出物がみられたことと、カルサイト添加量が多い場合、カルサイト表面に析出物がみられたことから、カルサイト粒子の近傍を反応場として析出物が生成していると考えられる。カルサイト添加量 10~50 mass%ではカルサイトとシリカゲル凝集体内に反応場となるカルサイト量が少なく、析出物として粒子径の大きいものが得られたと考えられる。カルサイト添加量 70 mass%ではカルサイトとシリカゲルの凝集体を形成するものの、カルサイトの体積比率がシリカゲルよりも大きくなり粒子径の小さい析出物が得られた。カルサイト添加量 90 mass%以上ではカルサイト上のシリカゲルがカルサイト表面近傍で反応するため、SEM 観察よりカルサイトの表面上に析出物がみられたと考えられる。

Figure 4-4 に酸処理によりカルサイトを除去した後の試料の $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を内部標準物質とした XRD 結果を示す。カルサイトを添加した場合にはすべての試料に SSZ-24 と K-phase の回折線がみられ、カルサイト添加量が 90 mass%以上でも SSZ-24 と K-phase の回折線が得られた。カルサイト添加量が 97 mass%の場合のみ、Quartz (PDF#78-1254) の回折線が得られた。SSZ-24 の(100), (200), (400)面の回折線パターンは 7.46, 14.90 と 30.17°にみられ、K-phase の(001), (002), (004)面の回折線パターンは 7.62, 15.28 と 30.84°にみられる。得られた XRD 回折線パターンは、7.5 と 15°付近のピークは分離できないが、30°付近のピークは分離しているため区別が可能であった。4.5°付近の Kenyaite (010)面、30.2°付近の SSZ-24 (400)面と 30.8°付近の K-phase (004)面の回折線と 25.6°付近の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (012)面に相当する回折線とのピーク積分強度比を求めて生成量を評価した。

Figure 4-5 に Kenyaite, SSZ-24 及び K-phase のピーク積分強度比を示す。カルサイト添加量 10 mass%では Kenyaite が生成し、K-phase の生成量は少ないが SSZ-24 の生成量はカルサイト添加量 30~70 mass%とほとんど変わらなかった。SSZ-24 と K-phase の生成量はカルサイト添加量 30~70 mass%の場合、カルサイト添加量の増加に伴い減少傾向を示したが、90 mass%以上では大きく増加した。処理前の成型体の気孔率を求めたところ、気孔率は 42~48 %となり、カルサイト添加量が増加するに伴いかさ高いシリカゲ

ルの量が減少するため、気孔率が減少したと考えられる。カルサイト添加量 30~70 mass%ではシリカゲルとカルサイトは凝集体を形成し、カルサイト添加量の増加により固化体の気孔率が減少するため、シリカゲルと水蒸気との接触確率が低くなり析出物の生成量が少なくなったと考えられる。一方、カルサイト添加量 90 mass%以上ではさらに気孔率が低くなるが、シリカゲルとカルサイトが凝集体を形成せずに、カルサイト上に分散したシリカゲルと水蒸気との接触確率が高くなるため、結晶生成量が多くなったと考えられる。

Figure 4-6 に酸処理により得られた試料の SEM 写真を示す。また、EDS により析出物の組成分析を行った。カルサイト 10 mass%の場合、酸処理後もシリカゲル凝集体とその内部に 10  $\mu\text{m}$  程度の柱状粒子がみられた。また、酸処理前にはみられなかった 1  $\mu\text{m}$  程度の板状粒子がみられた。1  $\mu\text{m}$  程度の板状粒子はカルサイトの表面近傍に生成しているため、カルサイトを除去した後に新たにみられたと考えられる。組成分析の結果、シリカゲル凝集体には Ca はほとんど含まれていないが、板状粒子と柱状粒子にはそれぞれ Ca/Si モル比 0.11, Ca/Si モル比 0.22 程度の Ca が含まれていた。Ca 量の多い柱状粒子が K-phase, Ca 量の少ない板状粒子は SSZ-24 と K-phase が混在していると考えられる。カルサイト添加量 30~70 mass%ではシリカゲル凝集体内に数 $\mu\text{m}$  程度の空隙がみられた。この空隙は酸処理によりカルサイト粒子が除去されることで生成したと考えられる。カルサイトが除去された部分に、1  $\mu\text{m}$  程度の板状粒子が析出している様子がみられた。組成分析の結果、板状粒子の Ca/Si モル比は 0.11~0.16 程度であった。カルサイト添加量 90 mass%以上では 1  $\mu\text{m}$  程度の板状粒子が 10  $\mu\text{m}$  程度の凝集体を形成している様子がみられた。EDS による組成分析の結果、板状粒子の Ca/Si モル比は 0.15 程度であった。酸処理前ではカルサイト表面に板状粒子の析出がみられており、カルサイトの溶解により分離した板状粒子が凝集構造を維持したまま二次粒子を形成したのと考えられる。カルサイト近傍に板状粒子の生成がみられたことから、カルサイト粒子近傍を反応場として SSZ-24 と K-phase が生成していると考えられる。SEM 観察より SSZ-24 と K-phase を形態から区別することができず、板状粒子の凝集体は SSZ-24 と K-phase の複合体を形成している可能性が考えられる。EDS 分析から板状粒子は Ca/Si モル比 0.11~0.16 程度であり、K-phase の化学両論比である Ca/Si モル比は 0.44 と比較して、明らかに低い Ca/Si モル比であった。

カルサイト添加量 10 mass%ではカルサイト量が少ないため、生成に  $\text{Ca}^{2+}$  イオンを必要とする K-phase の生成が少なくなったと考えられる。また、シリカゲル量が多いため、

水熱下ではシリカゲルから溶解したケイ酸イオンが過剰に供給されるが  $\text{Ca}^{2+}$  イオンの影響が少なく、ケイ酸イオンが SSZ-24 や Kenyaite などの析出に消費されたと考えられる。カルサイト添加量 30~70 mass% ではカルサイトの量が十分に存在し、K-phase の生成量が増加した。カルサイト添加量 90 mass% 以上ではシリカゲル粒子が十数  $\mu\text{m}$  程度の凝集体を形成せずに、カルサイト粒子表面に分散しているため、気孔率が低くてもシリカゲルの溶解は進行しやすいと思われる。カルサイト添加量が多く析出物の反応場となるカルサイトは十分に存在するため、析出物の量は多くなるが析出物の粒子径が小さくなったと考えられる。カルサイト表面が SSZ-24 や K-phase の析出場となっている可能性は高いと考えられる。カルサイトの代わりに  $\alpha$ -アルミナを用いて、カルサイトの SSZ-24 や K-phase の生成への関与を検討した。シリカゲルと  $\alpha$ -アルミナの複合粉末を水熱処理した後の XRD の結果から、析出相がみられなかった。SSZ-24 と K-phase の生成はカルサイト存在下で起こることが明らかとなった。カルサイトの結晶面は  $\text{Ca}^{2+}$  イオンと  $\text{CO}_3^{2-}$  イオンが規則的に配列しているが、面により隣り合うイオンの距離や露出するイオンの種類が異なる。そのため、カルサイト表面での反応は露出する面に影響し、カルサイトの結晶面とケイ酸イオンとの相互作用により SSZ-24 の構造を形成する可能性が考えられるが、今のところよくわかっていない。SSZ-24 と K-phase の生成に関して処理時間について検討したところ、5 時間で結晶相がみられ、その後、10~20 時間までの処理を行っても、SSZ-24 と K-phase の生成量に変化はみられなかった。この結果から、SSZ-24 と K-phase は同時に析出していると考えられる。Figure 4-7 に SSZ-24 と K-phase の結晶構造を示す。SSZ-24 の 12 員環の一次元細孔を有し、その側壁はシリケートの 6 員環構造を持つ。K-phase は 2 つの 6 員環の構造を有するシリケートシートが結合し 2 重シートとなり、そのシリケート層とカルシウム層が交互に積層している。K-phase と SSZ-24 は同じシリケートの 6 員環構造を有することから同時に生成した可能性も考えられるが、更なる検討が必要である。

Table 4-1 に窒素ガス吸着等温線から BET 法と t-plot により、比表面積、マイクロ孔と外部表面積及びマイクロ細孔容量を求めた結果と CEC を示す。カルサイトを添加しない場合、析出物の粒子径が 5  $\mu\text{m}$  程度と大きいため、外部比表面積は低い値を示したが、Kenyaite の 8 員環構造に由来するマイクロ孔を有すると考えられる。カルサイトを添加した場合、SSZ-24 が生成するためマイクロ孔容量が増加した。カルサイト添加量 90 mass% 以上では析出物の生成量が多く、比較的粒子径の小さな 1  $\mu\text{m}$  程度の粒子の集合体が見られたことから、高い外部比表面積を示した。外部比表面積は析出物の形態に影響

響すると考えられる。

Figure 4-8 に比表面積及びマイクロ孔容量の細孔特性と CEC の関係をプロットした結果を示す。CEC と比表面積やマイクロ孔容量は正の相関を示した。CEC は析出物の表面への吸着や細孔内への吸着など物理的な性質に大きく影響すると考えられる。

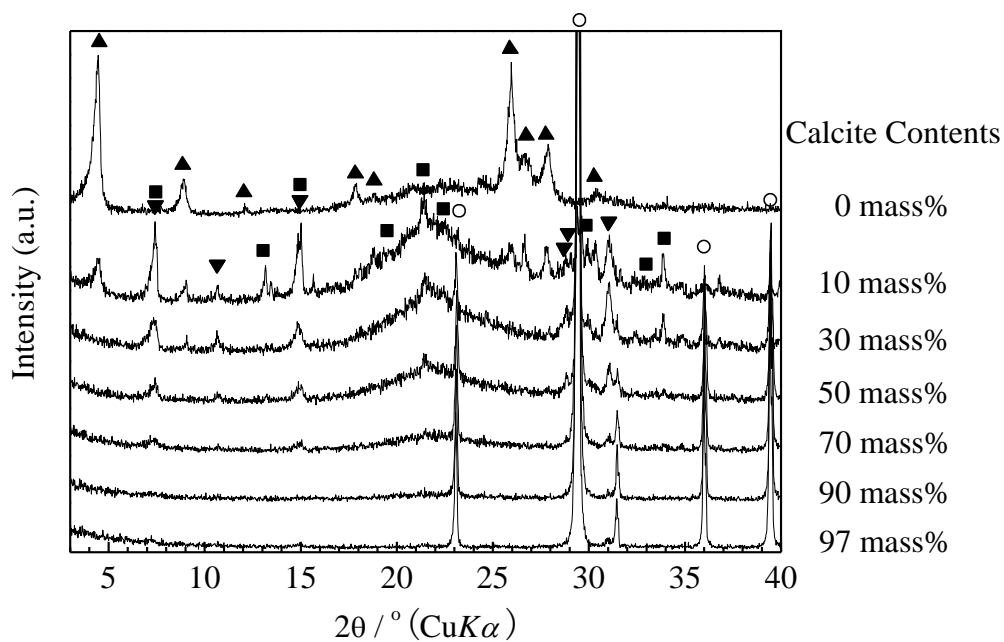
物理的な性質のみが CEC に影響するかを検討するために、CEC に対して CEC を比表面積またはマイクロ孔容量で除した値をプロットした結果を Figure 4-9 に示す。比表面積またはマイクロ孔容量当たりの CEC は CEC に対して同じ傾向を示し、CEC が高いほど比表面積またはマイクロ孔容量当たりの CEC が高くなった。この結果から、CEC は細孔特性などの物理的な性質にのみに影響されないと考えられる。

Figure 4-10 にカルサイト添加量を横軸に析出物の生成量と CEC をマイクロ孔容量で除した値との関係を示す。Kenyaite が生成するカルサイト添加量 10 mass% では、マイクロ孔容量当たりの CEC が低くなった。Kenyaite のマイクロ細孔は 8 員環構造に由来するものであり、CEC にあまり影響しないと考えられる。析出物の生成量が多いカルサイト添加量 90 mass% 以上では、カルサイト添加量 70 mass% 以下と比較してマイクロ孔容量当たりの CEC が高くなった。カルサイト添加量 70 mass% では 30 と 50 mass% の場合と比較して析出物の生成量が少ないが、マイクロ孔容量当たりの CEC は高い値を示した。カルサイト添加量 90 mass% では 97 mass% と比較して、析出物の生成量が少ないが、マイクロ孔容量当たりの CEC は高い値を示した。これらの結果から、カルサイト添加量によって変化する K-phase と SSZ-24 の生成量比が、マイクロ孔容量当たりの CEC に影響したと考えられる。マイクロ孔容量当たりの CEC が高くなったカルサイト添加量 70 と 90 mass% では、SSZ-24 に対して K-phase の生成量比が高い値を示した。

CEC 測定で交換性陽イオンとして  $\text{NH}_4^+$  イオンを用いているため、疎水性の SSZ-24 とは相互作用が弱くイオン交換容量は低いと考えられる。一方、親水性の K-phase は  $\text{NH}_4^+$  イオンとの相互作用が強いと考えられる。K-phase の生成量比が SSZ-24 と比較して多くなると、SSZ-24 と K-phase は複合体の中で SSZ-24 の周辺に K-phase が多く存在すると考えられる。SSZ-24/K-phase 複合体の疎水・親水性により形成される不安定な界面により、SSZ-24 のマイクロ細孔と  $\text{NH}_4^+$  イオンとの相互作用が強くなり、吸着特性に影響したと考えられる。疎水性の活性炭と親水性のゼオライト複合体は、活性炭のアンモニア吸着容量は低いにもかかわらず、ゼオライトと比較しても高いアンモニア吸着容量を示すことが報告されている<sup>17)</sup>。このように、親水性／疎水性複合材料はそれぞれの材料の特徴を併せ持つだけでなく、吸着特性の相乗効果が期待できる。

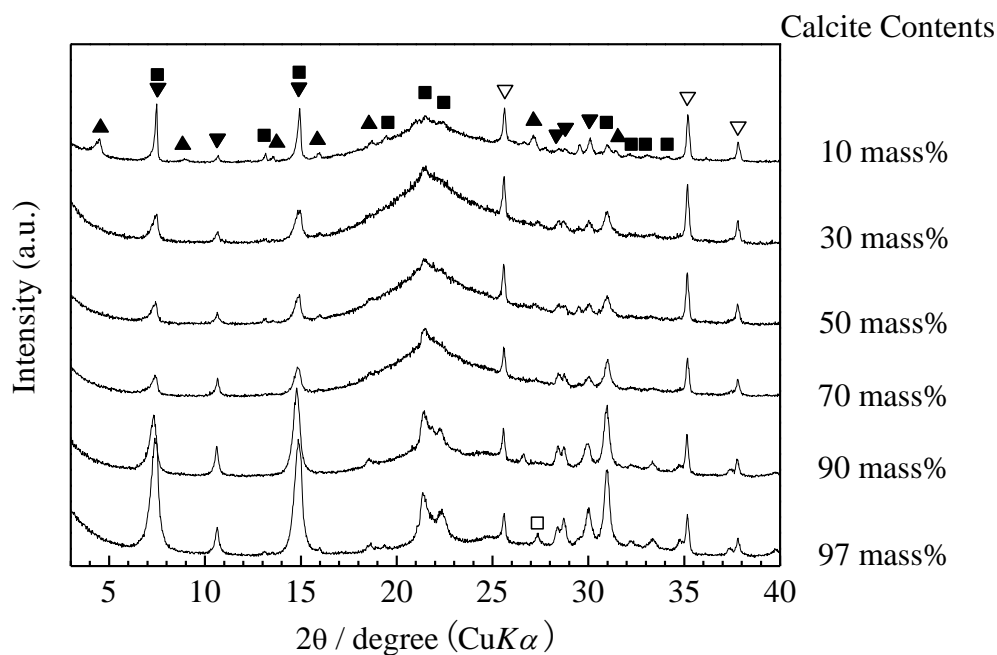
#### 4-4 まとめ

1. カルサイトとシリカゲルの成形体を 200 °C の飽和水蒸気圧下で水熱処理することで、SSZ-24 と K-phase が合成できた。K-phase はカルサイトとシリカゲルの反応により、カルサイトの溶解度が低いため高シリカ含有のケイ酸カルシウム水和物である K-phase が生成したと考えられる。
2. SSZ-24 の生成に及ぼすカルサイトの役割は明らかでないが、カルサイト存在下では SSZ-24 が生成するが、同条件でカルサイトの代わりに $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた場合、結晶相がみられなかったことから、カルサイト表面が反応場になっていると考えられる。
3. カルサイト表面は析出物の反応場となるため、カルサイト添加量が少ないとカルサイトとシリカゲルの凝集体が形成されて析出物である SSZ-24 と K-phase の生成量が減少した。カルサイト添加量が多いと、カルサイト表面上にシリカゲルが分散するため、カルサイト表面での反応が効率的に進行し、析出物の生成量が多くなった。
4. 酸処理によりカルサイトを除去した後、SSZ-24 と K-phase は凝集構造を維持し、SSZ-24 と K-phase が複合体を形成していると考えられる。
5. 合成した試料の CEC は比表面積やマイクロ細孔容量などの細孔特性と正の相関を示した。
6. SSZ-24/K-phase 複合体の CEC は細孔特性にのみ影響せずに、結晶生成量や結晶相の生成比率にも影響し、疎水性の SSZ-24 と親水性の K-phase の形成する不安定な界面が CEC に影響した可能性が高い。



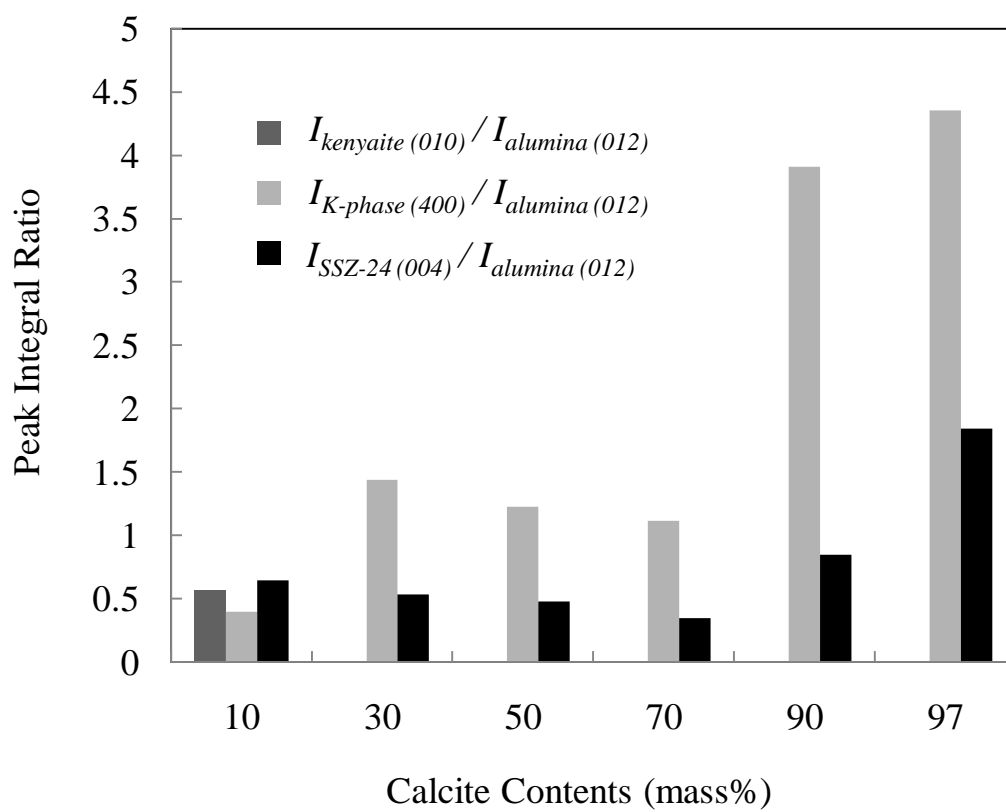
**Fig. 4-2.** XRD patterns of the samples prepared at different in calcite contents after hydrothermal treatment. ▲ : Kenyaite (PDF#20-1157,  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{26}(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ■: SSZ-24 (PDF#45-0130,  $\text{SiO}_2$ ), ▼: K-phase (PDF#35-0311,  $\text{Ca}_7\text{Si}_{16}\text{O}_{38}(\text{OH})_2$ ), ○: Calcite



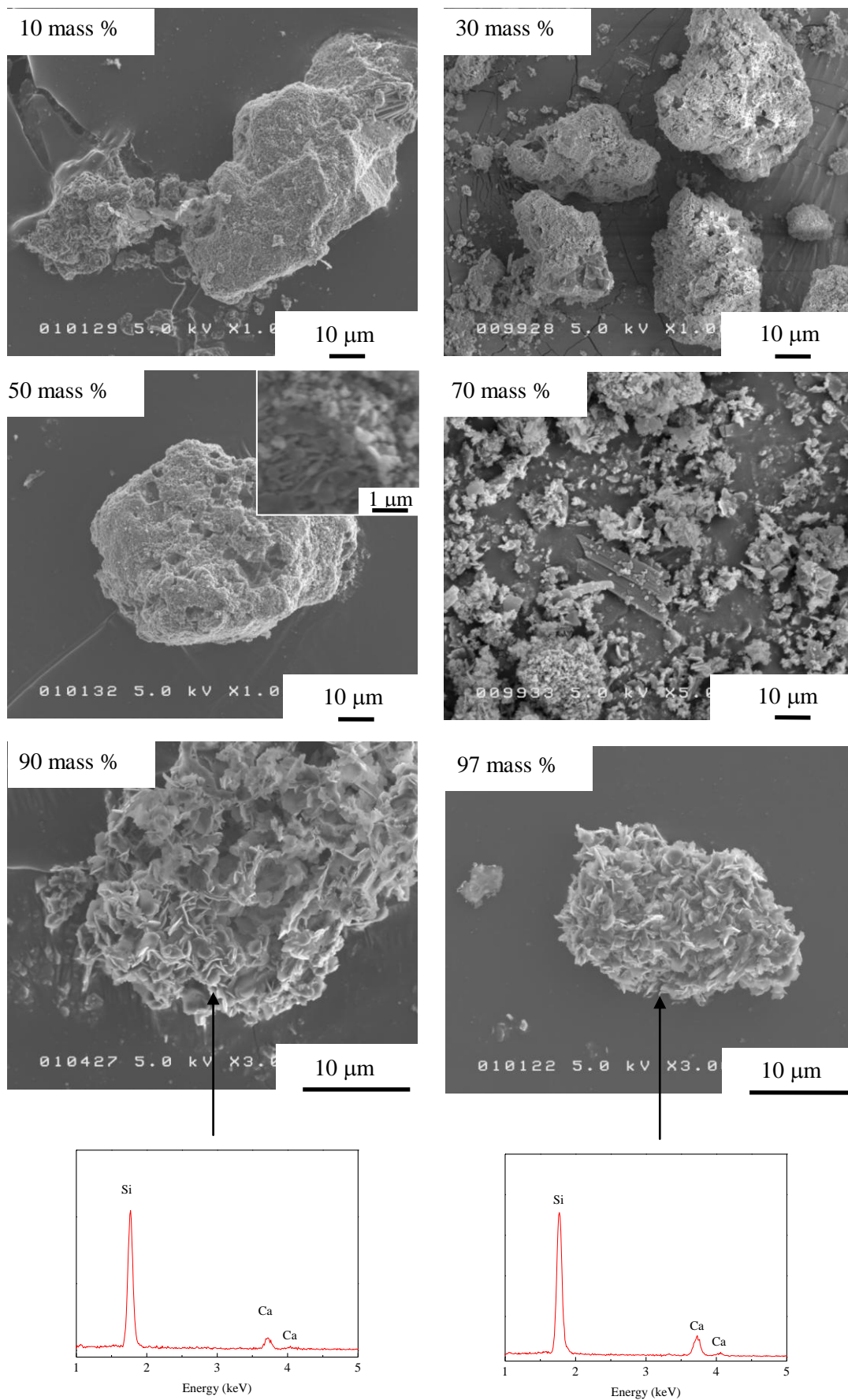


**Fig. 4-4.** XRD patterns of the samples prepared at different in calcite contents by hydrothermal treatment after removal of calcite. ▲ : Kenyaite (PDF#20-1157 ,  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{26}(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ■: SSZ-24 (PDF#45-0130,  $\text{SiO}_2$ ), ▼: K-phase (PDF#35-0311,  $\text{Ca}_7\text{Si}_{16}\text{O}_{38}(\text{OH})_2$ ), □ : Quartz (PDF#78-1254), ▽ :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (standard)





**Fig. 4-5.** Relationship between peak integral ratios of products and calcite contents.



**Fig. 4-6.** SEM-EDX images of the samples after removal of calcite.

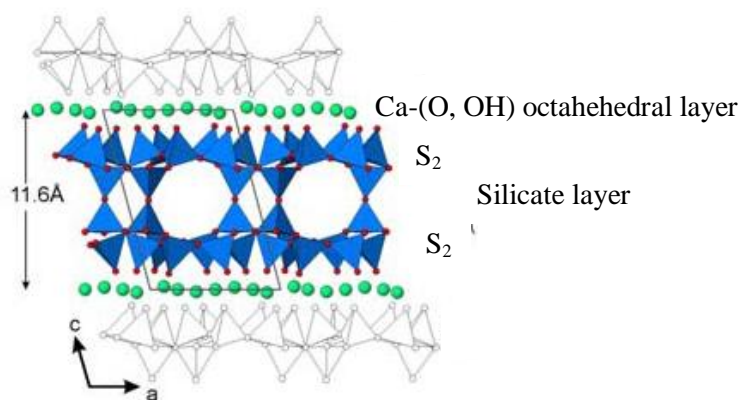
Crystal structure

Triclinic

Lattice constant

$$a=b=9.7 \text{ \AA}$$

$$c=12.25 \text{ \AA}$$



**K-phase ( $\text{Ca}_7\text{Si}_{16}\text{O}_{38}(\text{OH})_2$ )**

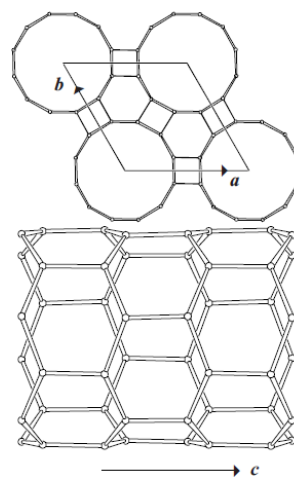
Crystal structure

Hexagonal

Lattice constant

$$a=b=13.67 \text{ \AA}$$

$$c=8.33 \text{ \AA}$$

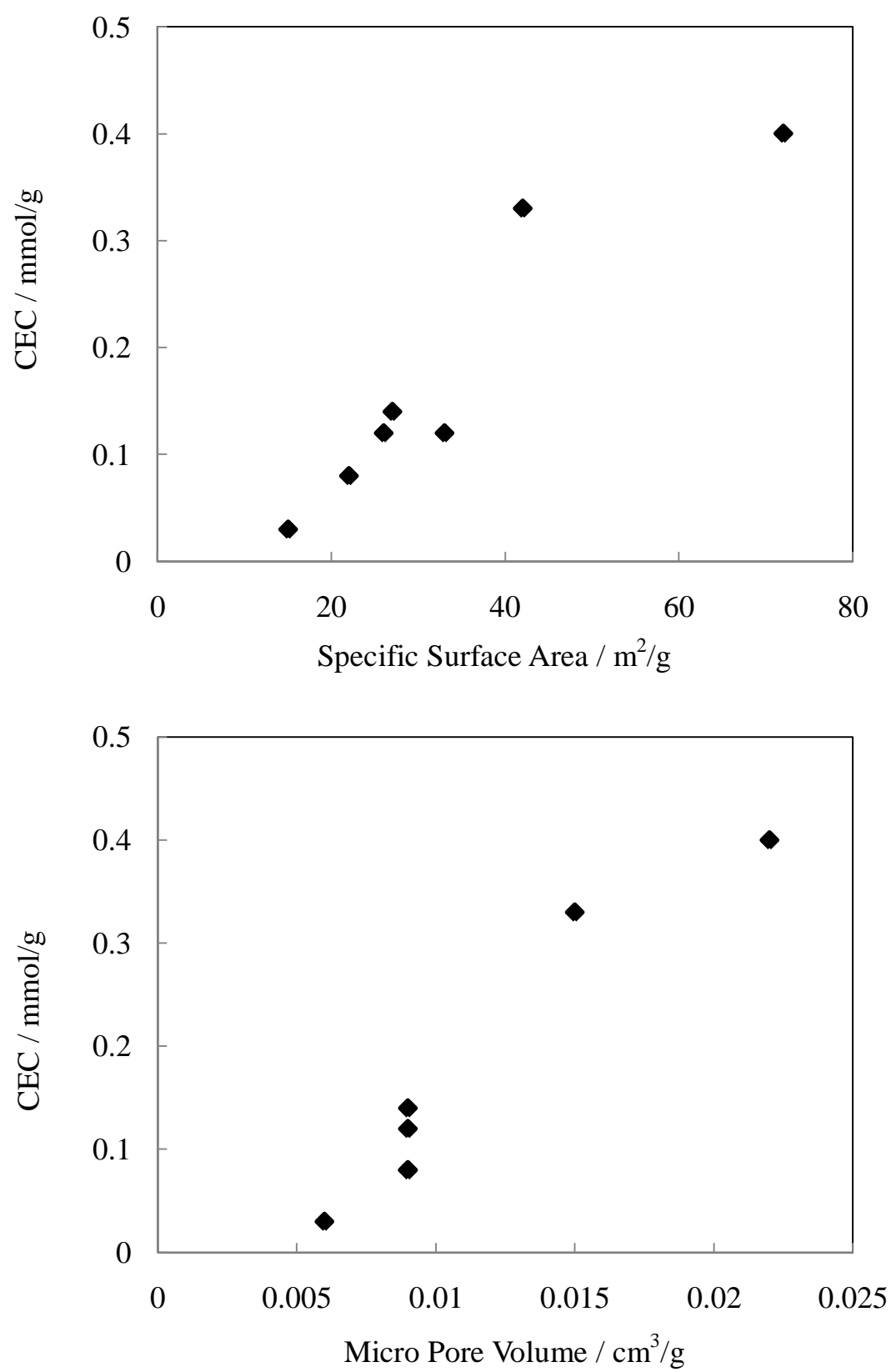


**SSZ-24 ( $\text{SiO}_2$ )**

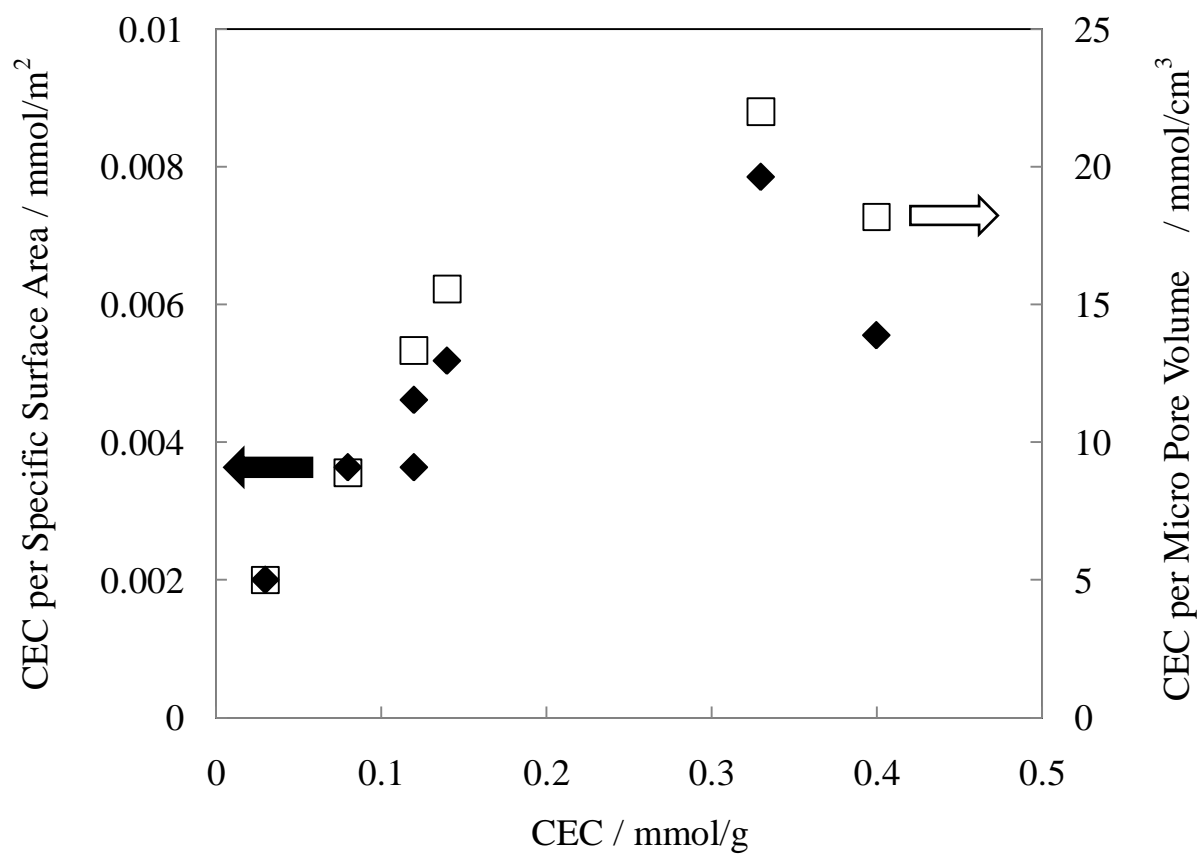
**Fig. 4-7.** Crystal structures of K-phase<sup>23)</sup> and SSZ-24<sup>3)</sup>.

**Table 4-1.** Porous properties and cation exchange capacity of samples after removal of calcite.

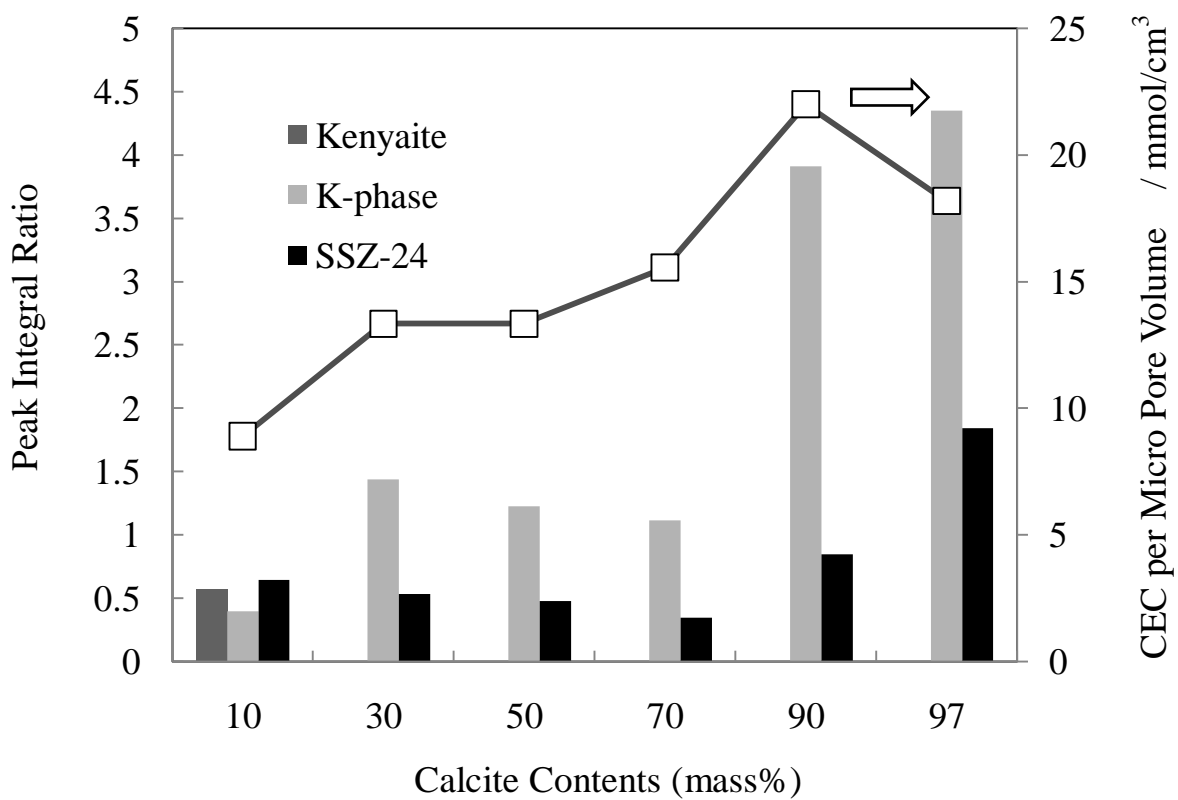
CaCO <sub>3</sub> (mass %)	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Micro pore area (m <sup>2</sup> /g)	External surface area (m <sup>2</sup> /g)	Micro pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	CEC (mmol/ g)
0	15	14	1	0.6×10 <sup>-2</sup>	0.03
10	22	21	1	0.9×10 <sup>-2</sup>	0.08
30	26	19	7	0.9×10 <sup>-2</sup>	0.12
50	33	20	13	0.9×10 <sup>-2</sup>	0.12
70	27	21	6	0.9×10 <sup>-2</sup>	0.14
90	42	35	7	1.5×10 <sup>-2</sup>	0.33
97	72	43	29	2.2×10 <sup>-2</sup>	0.40



**Fig. 4-8.** Relationship between specific surface area or micro pore volume and CEC.



**Fig. 4-9.** Relationship between CEC and CEC divided to specific surface area or CEC divided to micro pore volume.



**Fig. 4-10.** Relationship between amount of products and CEC divided to micro pore volume at difference in calcite contents.

## 参考文献

- 1) J.A.Gard, K. Luke, H.F.W. Taylor, *Cement and Concrete Research*, **11**, 659-664 (1981).
- 2) 多孔質吸着材ハンドブック, 吉田弘之 監修, 株式会社フジ・テクノシステム, pp. 190-206 (2005).
- 3) IZA ホームページ, Structure Commission; <http://www.iza-structure.org/database/>.
- 4) M. Iwama, Y. Suzuki, J. Plevier, K. Itabashi, M. Ogura, T. Okubo, *Crystal Growth and Design*, **10**, 3471-3479 (2010).
- 5) 自己組織化ハンドブック, 国武豊喜 編集, NTS, pp. 624-627 (2009).
- 6) G. H. Kuhl, *Zeolites*, **7**, 451-457 (1987).
- 7) C. S. Gittleman, K. Watanabe, A.T. Bell, C. J. Randke, *Microporous Materials*, **6**, 131-150 (1996).
- 8) S. I. Zones, US Patent, 4, 665, 110 (1987).
- 9) R. F. Labo, M. E. Davis, *Microporous Materials*, **3**, 61-69 (1994).
- 10) C. S. Gittleman, A. T. Bell, C. J. Randke, *Catalysis Letters*, **38**, 1-9 (1996).
- 11) Y. Kubota, H. Maekawa, S. Miyata, T. Tatsumi, Y. Sugi, *Microporous and Mesoporous Materials*, **101**, 115-126 (2007).
- 12) S. B. McCullen, P. T. Reischman, D. H. Olson, *Zeolites*, **13**, 640-644 (1993).
- 13) F. Eder, J. A. Lercher, *Journal of Physical Chemistry*, **100**, 16460-16462 (1996).
- 14) S. Xie, S. Liu, Y. Liu, X. Li, w. Zhang, L. Xu, *Microporous and Mesoporous Materials*, **121**, 166-172 (2009).
- 15) J. Zheng, X. Zhang, Y. Zhang, J. Ma, R. Li, *Microporous and Mesoporous Materials*, **122**, 264-269 (2009).
- 16) H. Maeda, T. Okada, E. H. Ishida, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **117**, 147-151 (2009).
- 17) A. A. Halim, H. A. Aziz, M. A. M.Johari, K. S. Ariffin, *Desalination*, **262**, 31-35 (2010).
- 18) Y. Kuwahara, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori, J. Yamashita, *Chemistry Letters*, **38**, 626-627 (2009).
- 19) S. Fukahori, H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, *Environmental Science and Technology*, **37**, 1048-1051 (2003).
- 20) J. A. Gard, K. Luke, H. F. W. Taylor, *Soviet Physics Crystallography*, **26**, 691-694 (1982).
- 21) S. Noda, *the Clay Science Society of Japan*, **20**, 78-82 (1980).
- 22) K. Kosuga, A. Yamazaki, A. Tsunashima, R. Otsuka, *the Ceramic Society of Japan*, **100**, 326-331 (1992).
- 23) K. Garbev, L. Black, G. Beuchle, P. Stemmermann, *Wasser und Geotechnologie*, **2**, 19-30 (2002).



## 第5章 バテライト多孔体の合成とリン資源の循環利用型材料への応用

### 5-1 緒言

リンは生体必須元素であるとともに肥料や薬剤など重要な工業原料にもなるため、人間生活に欠かせない元素である。一方で、リンは湖や海などの閉鎖的水域に排出されると富栄養化を引き起こす原因となることが知られている<sup>1, 2)</sup>。リン資源の枯渇は持続可能社会を形成する上で解決すべき喫緊の課題であり、近年では未利用資源からのリンの回収<sup>3, 4)</sup>や排水からのリンの回収プロセス<sup>5)</sup>が研究開発されている。溶存リンの回収法としては、カルシウム塩の添加による水酸アパタイトとしての回収<sup>6, 7)</sup>や magnesium ammonium phosphate<sup>8-11)</sup>としての回収のような化学的な手法だけでなく、生物によるリン回収手法<sup>12-14)</sup>などが研究されている。しかし、河川や湖のような環境中から、晶析法や生物を用いてリン資源の回収・再資源化を行う場合には、リン資源の分離・精製に莫大なエネルギーや時間を必要とする。そのため、環境中から回収したリン資源を分離等の過程を踏まえず、直接、機能性材料として再生利用することできれば、持続可能社会を形成するための重要な役割を担う。

リン資源を用いた機能性材料として、吸着カラムに利用できる水酸アパタイト多孔体としての再生利用を考えた。水酸アパタイトは重金属<sup>15-17)</sup>やたんぱく質<sup>18, 19)</sup>に対して優れた吸着特性を有し、弱酸以上の pH ではリン酸カルシウム材料の中で最も安定に存在するために、吸着カラムとして使用されている。吸着カラムとしての応用を考えるために、水酸アパタイトの形状として多孔体が求められる。

水酸アパタイトの合成法として、固相法<sup>20, 21)</sup>、沈殿法<sup>22)</sup>、水熱法<sup>23, 24)</sup>などの様々な手法が研究されている。また、アラゴナイトやカルサイトからの水酸アパタイトの水熱合成方法が報告されている<sup>25, 26)</sup>。しかし、上記の手法は合成物の回収が困難であり、高温での反応が必要であるため、環境中のリン資源からの水酸アパタイトの合成には不適である。環境中のリン資源を水酸アパタイトの合成に利用するためには、Ca<sup>2+</sup>イオンの供給が可能な主材からなる多孔体の合成が必要となる。

これまでに、炭酸カルシウムの多形の一つであるバテライト粒子を用いることで、人間の血漿中の無機イオン濃度と同程度に調整した緩衝溶液中で、容易に水酸アパタイトがその表面に析出することが報告されている<sup>27)</sup>。また、全リン濃度 0.2 mol/L のリン緩衝溶液中で、バテライト粒子から水酸アパタイトが生成することが報告されている<sup>28)</sup>。上述のような未利用リン資源の再生利用方法を実現するためには、バテライトを主材と

する多孔体が最適と考えられるが、バテライト多孔体に関する報告はこれまでにない。

本研究では、これまでにないバテライトを骨格とする多孔体の合成を目指す。バテライトは 500 °C 付近でカルサイトに転移するために<sup>29)</sup>、高温での焼結反応を利用したバテライト多孔体の合成はできない。また、バテライトは水が存在すると、溶解・析出反応によりカルサイトとなる。バテライトの溶解・析出反応を利用した材料合成法として、水熱ホットプレス法により、バテライトからカルサイトの固化体を合成する手法が報告されている<sup>30)</sup>。水熱プロセスは 100~300 °C の高温高压水を利用するため、焼結法のように高温でのバテライトからのカルサイトへの転移反応は起きない。バテライト多孔体の合成には、低温での水熱反応においてバテライトの水への溶解・析出反応を利用するとともに、カルサイトの析出を抑制し、かつバテライト粒子同士を連結するバインダー材料を導入することが求められる。

CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系の沸点以上の飽和水蒸気圧下での水熱反応において、出発物質の粒子間隙に、ケイ酸カルシウム水和物を析出・充填することで、多孔質化と同時に強度発現できることが知られている<sup>31, 32)</sup>。バテライトが水に溶解して、カルサイトが析出するのに必要な活性化エネルギーは 55~155 kJ/mol と報告されている<sup>33, 34)</sup>。溶存カルシウムとシリカから生成する Z-phase やジャイロライトなどの高シリカ含有のケイ酸カルシウム水和物の析出に必要な活性化エネルギーはそれぞれ~39, ~56 kJ/mol と報告されている<sup>35)</sup>。バテライトから供給される Ca<sup>2+</sup>イオンを溶存シリカと反応させることで、カルサイトの析出よりも少ない活性化エネルギーで析出する高シリカ含有のケイ酸カルシウム水和物をバインダー材料とすることを考えた。バテライト表面から高シリカ含有のケイ酸カルシウム水和物を析出させるために、水熱環境下で反応性が高いシリカゲルをシリカ供給源として選定する。また、バテライトの急速な溶解を避けるために、沸点以上の飽和水蒸気圧下での水熱処理を施すと同時に、溶媒にアルカリ溶液を用いる。シリカゲルは水熱反応中に溶解するために、気孔形成剤としても作用させる。本研究の目的は、バテライト多孔体の合成条件として、バテライトとシリカゲルの混合比や水熱反応時間などの反応条件を決定した。その後、得られた多孔体のリン酸吸着能及びその水酸アパタイト化について評価した。

## 5-2 実験方法

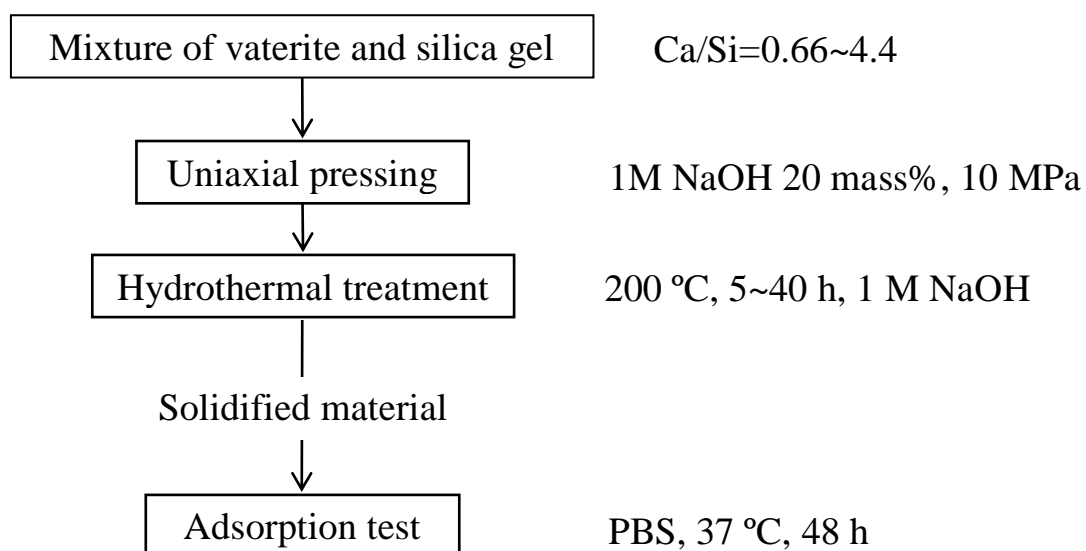
### 5-2-1 バテライト多孔体の作製と評価

Figure 5-1 に実験のフローを示す．バテライト ( $d_{50}=0.5\ \mu\text{m}$ ) とシリカゲル ( $d_{50}=5\ \mu\text{m}$ , 富士シリシア製 CARIACT G-6) を混合した．バテライトとシリカゲルの混合比率は、高シリカ含有のケイ酸カルシウム水和物の安定であるジャイロライトの Ca/Si モル比 0.66 (バテライトとシリカゲルの体積比率で 30:70 volume %) から、バテライトとシリカゲルの体積比率が 70:30 volume % となるまでの Ca/Si モル比 0.66~4.4 の条件で行った．混合粉末に 1M NaOH を 20 mass% 添加し、10 MPa で一軸加圧成形により得た成形体を飽和水蒸気圧下で養生した．水熱処理は 1M NaOH を用い 200 °C, 5~40 時間の条件で行った．

三点曲げ試験 (島津製作所製, EZ Graph) によりサンプルの曲げ強度を測定した．試料の大きさは 5~6×15×40 mm で、下部支店間距離 35 mm, クロスヘッドスピード 0.5 mm/min の条件で行った．固化体の気孔率はアルキメデス法を用いて測定した．試料の結晶相は粉末 X 線回折法 (XRD, リガク製, RINT2200VL) により同定した．得られた試料の熱分析には、熱重量分析 (TG, リガク製, TG8120) 及び示差走査熱量分析 (DSC, リガク製, DSC 8230) を用いた．断面を走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX, 日立製作所製, S4100) により観察した．水銀圧入法 (MIP, Quantachrome Instruments 製, Poremaster33P) により、細孔径分布と細孔容量を求めた．80 °C, 真空排気により前処理を行い、窒素ガス吸着法により試料の細孔特性を評価した (Quantachrome Instruments 製, Autosorb-1)．

### 5-2-2 バテライト多孔体を用いたリン回収試験

リン酸溶液としてリン緩衝溶液 (PBS) を用いた．リン緩衝溶液中の全リン濃度は  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  と  $\text{HPO}_4^{2-}$  を合わせて 0.1 mol/L で、初期 pH は 7.4 であった．バテライト多孔体をリン緩衝溶液 50 mL に含浸し、37 °C の恒温槽中で 2 日間静置した．浸漬後、試料を蒸留水で洗浄後、80 °C の乾燥機で一晩乾燥した．試料の評価には、XRD, SEM-EDX, 窒素ガス吸着法を用いた．



**Fig. 5-1.** Flowchart of sample preparation process.

### 5-3 実験結果

#### 5-3-1 バテライト多孔体の合成と評価

Figure 5-2 にバテライトとシリカゲル混合物の成形体を水熱処理して得た固化体の処理時間に対する曲げ強度の変化を示す。バテライトとシリカゲルの混合比率によらず、20 時間で強度が大きく増加し、得られた固化体は $\sim 3$  MPa 以上の曲げ強度を示した。成形時の曲げ強度は 0.5 MPa 以下であったが、20 時間以上の水熱処理によりハンドリングが可能な強度を持つ固化体を得られた。Ca/Si モル比 1.0 以下では曲げ強度は 30 時間まで増加し、40 時間で減少した。Ca/Si モル比 2.0 以上では曲げ強度は 20 時間まで増加するが、30 時間以降減少した。XRD により 20 時間以上の処理で Z-phase ( $\text{Ca}(\text{Si}_2\text{O}_5) \cdot 1.7\sim 2.0 \text{H}_2\text{O}$ )<sup>36)</sup>、30 時間以上の水熱処理でジャイロライト (PDF#12-0217,  $\text{Ca}_8(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) が生成した。Z-phase はケイ酸カルシウム水和物のひとつであり、CaO とアモルファスシリカを Ca/Si モル比 0.50 で水熱処理するとジャイロライトの前駆体として得られることが知られている<sup>37)</sup>。いずれの条件でも Ca/Si モル比は 0.66 以上であるが結晶相として Z-phase がみられたのは、バテライトは CaO と比較して溶解度が低いため、 $\text{Ca}^{2+}$  イオンの供給が阻害され Ca/Si モル比が高くても Z-phase が生成したと考えられる。CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系で、ジャイロライトは準安定相である Z-phase の安定相であり<sup>37)</sup>、処理時間の増加により Z-phase からジャイロライトへ転移したものと考えられる。

Figure 5-3 に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を内部標準物質とした XRD によるバテライト、Z-phase、ジャイロライト及びカルサイトの定量分析結果を示す。4° 付近のジャイロライト(001)面、6° 付近の Z-phase (001)面、27.2° 付近のバテライト(104)面及び 30.4° 付近のカルサイト(104)面と 35.1° 付近の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (012)面に相当する回折線とのピーク積分強度比を求めて生成量を評価した。バテライト反応量は検量線法により求めた。処理時間に対するバテライト反応量の変化から、Ca/Si モル比 0.66 ではバテライト反応量が 15 時間まで 3 mass% 程度でほとんど反応していないが、20 時間で 18 mass% まで増加し 40 時間までほぼ一定であった。Ca/Si モル比 1.0 と 2.0 ではバテライト反応量は処理時間に対してほぼ直線的に増加した。Ca/Si モル比 3.0 と 4.4 でもバテライト反応量は処理時間に対して 20 時間まではほぼ直線的に増加するが、30 時間以降は急激な反応量の増加がみられた。バテライトとシリカゲル混合比率によらず 20 時間以上で、Z-phase が析出した。また、30 時間以上の処理でジャイロライトの生成がみられた。CaO-石英系において、4.3, 7.5  $\mu\text{m}$  程度の粒子径の小さい石英を用いた場合、飽和水蒸気圧下の処理でトバモライトの分解によりジャイロライトが生成し、機械的強度が低下することが報告されている<sup>38)</sup>。Z-phase

とジャイロライトの密度はそれぞれ 2.26 と 2.39 g/cm<sup>3</sup> であることから<sup>36, 39)</sup>, ジャイロライト化に伴い析出物の密度が増加する。つまり, バテライト粒子のバインダー材として作用する析出物の密度の増加により, バインダー材が占める体積が減少するため強度が低下したと考えられる。Ca/Si モル比 0.66 と 1.0 では, 30 時間ではジャイロライトの生成量が少なく強度の低下もみられないが, Ca/Si モル比 1.0 の場合は 40 時間でジャイロライトが生成し強度が低下した。Ca/Si モル比 2.0~4.4 では, 30 時間でジャイロライトが多く生成し, 強度が低下した。カルサイトの生成はバテライトとシリカゲルの混合比率に影響し, シリカゲル量が多いほどカルサイトの生成が抑制された。Ca/Si モル比 3.0 と 4.4 では, 30 時間以上の処理でカルサイト量が急激に増加しており, バテライト反応量の増加はカルサイトへの転移によるものと考えられる。Ca/Si モル比 3.0 と 4.4 は 30 時間で Z-phase からジャイロライトへの転移が完全に進行し, またシリカゲル量も少ないことから, バテライトから供給される Ca<sup>2+</sup>イオンがケイ酸カルシウム水和物の晶析に利用されないためカルサイトが生成したと考えられる。

Figure 5-4 に XRD 内部標準法により得られたバテライト, Z-phase, ジャイロライト及びカルサイトのピーク積分強度の割合から, 処理時間に対する生成相の変化をまとめた。Ca/Si モル比によらず, バテライトとシリカゲル混合物の成形体は 200 °C の飽和水蒸気圧下で 20 時間以上処理すると Z-phase が生成し強度発現を示した。30 時間以上の処理でジャイロライトの生成量が増加する場合には, 強度の低下がみられた。また, シリカゲル量が多いほどカルサイトの生成が抑制され, シリカゲル量が少ない Ca/Si モル比 3.0 と 4.4 では 30 時間以上でカルサイトの生成がみられた。以上の結果より, 200 °C, 20 時間の処理をバテライト多孔体の合成に最適な条件とした。

Table 5-1 に Ca/Si モル比 0.66~4.4 の範囲でバテライトとシリカゲルの混合比を変化させて 200 °C, 20 時間の水熱処理を行った際の, 処理前の重量・体積比率, 処理後の曲げ強度及び処理前後の気孔率の変化を示す。いずれの条件でも強度発現を示し, 水熱処理により気孔率は微増し, 60 %以上の気孔率を持つ固化体であった。バテライト量を多くしても曲げ強度が大きく減少することはなく, 60 %以上の気孔率を持つバテライト多孔体が合成できた。

Figure 5-5 に Ca/Si モル比 0.66~4.4 の範囲でのバテライトとシリカゲル混合物の成形体から, 200 °C, 20 時間の水熱処理により得られたバテライト多孔体の XRD の結果を示す。XRD パターンから, 水熱処理後はバテライト (PDF#33-0268)の回折線の他に, Z-phase (Ca(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) · 1.7~2.0 H<sub>2</sub>O)とカルサイトの回折線がみられた。Ca/Si モル比 0.66 の

条件において、XRDにより得られたZ-phaseの底面間隔に由来する $6^\circ$ 付近の回折線が高角側に広がって見える。Z-phaseはカルシウム層とシリケート層で形成されるケイ酸カルシウムのシートに $\text{Ca}^{2+}$ イオンと水がはさまれた構造をしている<sup>40</sup>。この層間の $\text{Ca}^{2+}$ イオンは比較的自由に動くことができ、0.1 M 塩酸による処理により層間の $\text{Ca}^{2+}$ イオンは $\text{H}^+$ イオンと交換することが報告されている<sup>37</sup>。Ca/Si モル比 0.66 の条件では層間環境の異なるZ-phaseが生成している可能性が考えられる。層間の水は環境によって影響を受けやすいと考えられるため、熱分析により脱水反応を評価した。

Figure 5-6 に Ca/Si モル比 0.66~4.4 の条件で 200  $^\circ\text{C}$ 、20 時間の水熱処理により得られたバテライト多孔体の TG 及び DSC による熱分析結果を示す。100  $^\circ\text{C}$  以下の低温では物理吸着水が徐々に放出されるが、Ca/Si モル比 0.66 では2段階の脱水による吸熱反応がみられ、100  $^\circ\text{C}$  までに 3.5 %程度の重量減少がみられた。Ca/Si モル比 1.0 以上では100  $^\circ\text{C}$  までの重量減少が緩やかに進行し、1~2 %程度の重量減少がみられた。100  $^\circ\text{C}$  以上での吸熱反応を伴う重量減少は層間水からの脱水と考えられ、重量減少は温度増加にともない徐々に進行した。Ca/Si モル比が増加すると Z-phase の生成量は少なくなるため、100  $^\circ\text{C}$  以上での重量減少量が減少した。100  $^\circ\text{C}$  以下の後段の脱水反応は Ca/Si モル比 0.66 の条件のみにみられた。Ca/Si モル比 0.66 ではシリカゲル量が多いため Ca 欠損型 Z-phase が生成したと思われる。層間の $\text{Ca}^{2+}$ イオンが欠損することで、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンによる水の束縛作用が弱くなり、低温で層間の脱水が起こったと考えられる。

Figure 5-7 に 200  $^\circ\text{C}$ 、20 時間の水熱処理により得られたバテライト多孔体の破断面の SEM 写真を示す。破断面の観察により、Ca/Si モル比が 0.66 と 1.0 の場合、2~3  $\mu\text{m}$  程度の板状粒子が新たに析出している様子がみられた。また、バテライト粒子より大きな板状粒子がバテライト粒子を取り込むようにつないでいる様子がみられた。新たに生成した板状粒子は Z-phase と考えられる。Ca/Si モル比 2.0 以上になると、2~3  $\mu\text{m}$  程度の板状粒子に加えてバテライト粒子間隙に板状粒子の粒子径が 1  $\mu\text{m}$  よりも小さいものが生成している様子がみられた。Ca/Si モル比 2.0 以上でも一部に 2~3  $\mu\text{m}$  程度の板状粒子がみられたことから、シリカゲルの近傍で 2~3  $\mu\text{m}$  程度の板状粒子が生成すると考えられる。シリカゲル量が多い低 Ca/Si モル比の条件では、試料中に占めるシリカゲルの体積率が多いため、2~3  $\mu\text{m}$  程度の析出物が多くみられたが、シリカゲル量が少なくなるとバテライト粒子が密に集合している部分で 1  $\mu\text{m}$  よりも小さい板状粒子が生成したと考えられる。Ca/Si モル比 0.66 の SEM 写真より、シリカゲルの表面が溶解している様子が見られるとともに、シリカゲルの周囲には析出物がみられず粒子の周囲に空隙がみ

られた．一方で，Z-phase がバテライト粒子を取り込むように生成していることから，Z-phase の析出反応は主にバテライト表面で進行していると考えられる．充填されたバテライト球状粒子が表面から析出した板状粒子により互いに連結されることで強度を発現するものと考えられる．

結晶系が同じで，格子定数が近い場合，トポタクティックな反応が進行することが報告されている<sup>41)</sup>．バテライトの結晶系は六方晶系で  $a=4.13\text{ \AA}$ ， $c=8.48\text{ \AA}$ ，Z-phase の結晶系は六方晶系で  $a=9.65\text{ \AA}$ ， $c=15.3\text{ \AA}$  である．結晶系は六方晶で同じであるが，格子定数は異なるためトポタクティックな反応が起きるのは難しい．Figure 5-8 に Z-phase とバテライトの結晶構造の模式図を示す．Z-phase の $[10\text{-}10]$ と $[-1100]$ 方向のケイ酸イオンの配列とバテライトの $c$ 軸に平行な面に配列する $[2\text{-}1\text{-}10]$ と $[-12\text{-}10]$ 方向の $\text{Ca}^{2+}$ イオンの配列と近く，バテライト表面では Z-phase のシリケートシートがバテライト構造影響を受けている可能性もある．Z-phase がバテライト表面から析出した可能性も，今回の実験結果から十分な議論はできなかった．

シリカゲルの反応量と析出物の生成量によって，固化体の気孔率が変化し，強度発現に影響を与えられと考えられるが，Ca/Si モル比によらず気孔率の増加は $\sim 3\%$ に止まった．SEM 写真より，シリカゲルの周囲に析出物がみられなかったことから，残留するシリカゲルにより強度が低下すると考えられる．Table 5-1 に示したシリカゲルの重量とバテライト反応量から，Z-phase が生成すると仮定した場合，Ca/Si モル比 0.66 と 1.0 ではシリカゲルの反応量はそれぞれ 21 と 17 mass% であり，シリカゲル残留量はそれぞれ 27 と 20 mass% 程度となった．一方，Ca/Si モル比が高い場合の残留シリカゲルの重量は数% 程度となった．したがって，Ca/Si モル比が低い場合，析出物の生成量が多いに関わらず，シリカゲル残留が多くなるために低い強度を示したと考えられる．

Figure 5-9 に MIP によるバテライトとシリカゲル混合物の成形体と， $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，20 時間の水熱処理により得られたバテライト多孔体の細孔径分布を示す．成形時には  $0.1\sim 1\text{ }\mu\text{m}$  の範囲と  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  以下の範囲に細孔径分布を持つ． $0.1\sim 1\text{ }\mu\text{m}$  の範囲の細孔容量の大きい分布は出発原料の粒子間隙に由来するものと考えられる． $0.1\text{ }\mu\text{m}$  以下の範囲の細孔径分布はバテライト球状粒子を構成する一次粒子の間隙やシリカゲルの持つ細孔によるものと考えられる．水熱処理により，Ca/Si モル比によらず  $0.1\sim 1\text{ }\mu\text{m}$  の範囲の細孔容量は増加し，Ca/Si モル比 4.4 を除いて全細孔容量が増加した．細孔容量はシリカゲルの溶解と析出物の生成により増加すると考えられ，Ca/Si モル比が低いほど全細孔容量の増加が顕著であり，Ca/Si モル比 4.4 ではシリカゲル量が少ないため全細孔容量が減少し



た. Ca/Si モル比 0.66~2.0 では 0.4  $\mu\text{m}$  以上の細孔容量が増加しているが, Ca/Si モル比 3.0 と 4.4 では 0.1~0.3  $\mu\text{m}$  の細孔容量が増加した. シリカゲル粒子の近傍では 2~3  $\mu\text{m}$  板状粒子が生成し, シリカゲル量が少なくなるとバテライト粒子間隙に 1  $\mu\text{m}$  以下の板状粒子が生成するため, 細孔径分布の変化は析出物の形態に影響すると考えられる. バテライトとシリカゲルの混合比率によらずバテライト多孔体は気孔率が高く, 0.1~1  $\mu\text{m}$  までの比較的大きな細孔径分布を持っているため, 吸着質に対して十分な拡散性を持つ多孔質材料といえる.

バテライトとシリカゲル成形体の全細孔容量は, 水銀圧入法では測定できないシリカゲルが有するマイクロ細孔を含んでいないと考えられる. 水熱処理後はかさ体積の大きいシリカゲルがバテライトとの反応により消費され, Z-phase が粒子間隙に生成することで新たに細孔を形成するため全細孔容量が増加したと考えられる. マイクロ細孔を有するシリカゲルとバテライトの反応により生成した Z-phase は新たに細孔を形成するため, バテライト多孔体の気孔率は変化しない. バテライトとシリカゲル成形体の水熱反応により気孔率は変化しないが, マイクロ細孔を含むシリカゲルが溶解し反応することで新たに細孔が形成されるため細孔径分布の変化に影響したと考えられる.

BET により, 得られた試料を粉碎し比表面積を求めた. Ca/Si モル比 0.66 の条件で得られた試料の比表面積は 15  $\text{m}^2/\text{g}$  で, バテライトの比表面積 18  $\text{m}^2/\text{g}$  と同じ程度であった. Ca/Si モル比 1.0~4.4 の条件で得られた試料の比表面積は 20  $\text{m}^2/\text{g}$  程度であった. Ca/Si モル比 0.66 と 1.0 の場合, シリカゲル残留量が多くなるが, シリカゲルによる比表面積の増加はみられなかった. 水熱処理によりシリカゲルの二次粒子の表面が溶解している様子がみられたことから, シリカゲル粒子内部の細孔や粒子同士の間隙が溶解により減少するため, シリカゲルの比表面積が低下したと考えられる. 水熱処理により得られた試料の比表面積はバテライト粒子と Z-phase の量に依存すると考えられる.

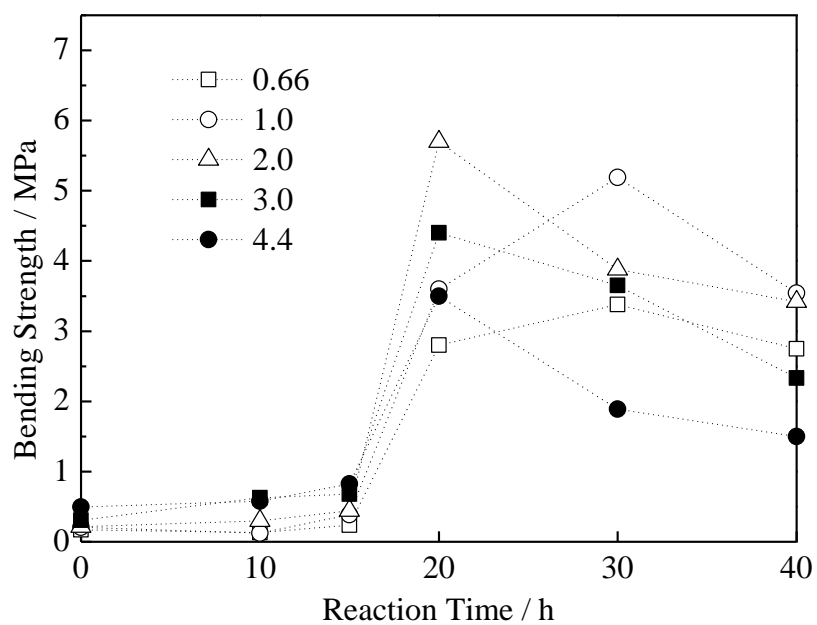
### 5-3-2 バテライト多孔体によるリン回収

バテライト含有量の多い Ca/Si モル比 4.4 の水熱固化体をリン酸緩衝溶液に浸し, XRD により結晶相の同定を行った. Figure 5-10 に 37 °C の恒温槽中でリン酸緩衝溶液に 2 日浸漬して得られた試料の XRD パターンを示す. 処理後, 水酸アパタイト (PDF#09-0432,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) に由来する回折線が得られた.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を内部標準試料とした XRD 定量法によりバテライト反応量を求めたところ, 20 mass% 程度のバテライトの反応がみられた. リン酸緩衝溶液に含浸した後のバテライト多孔体は形を保ったままであり, ハンドリングができる強度を有していた.

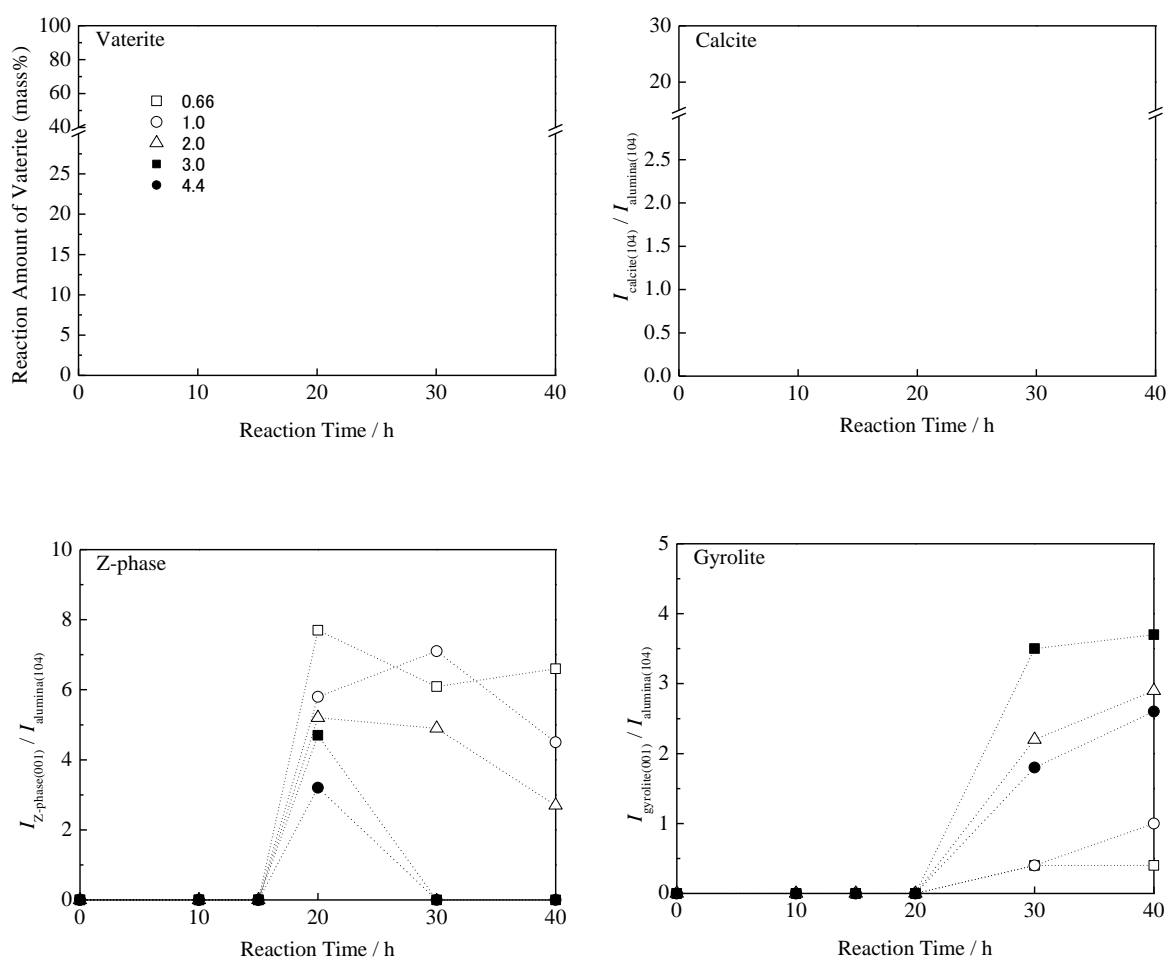
Figure 5-11 にはリン酸緩衝溶液に含浸した後のバテライト多孔体の細孔構造を窒素ガス吸着法と SEM より評価した結果を示す. 窒素ガスの脱着等温線から BJH 法により細孔径分布を求めたところ, 10 nm 以下のメソ細孔の増加がみられた. BET 法により比表面積を求めたところ, 21 から 63  $\text{m}^2/\text{g}$  まで増加した. 固化体の表面に近い部分の SEM 写真より, 球状のバテライト二次粒子がみられず, 100 nm 程度の微細粒子が多くみられた. EDX による組成分析の結果, Ca, P, Si と Na を含んでおり, Si 成分が Ca/Si モル比 0.5 の Z-phase に起因すると考えて Ca 量を減じると, Ca/P モル比は 2.0 となり水酸アパタイトの化学両論比である 1.7 よりも高い値となった. バテライトのアパタイト化は表面から反応が進行することが知られており<sup>28)</sup>, 内部にはまだバテライトが残っているため Ca/P モル比が高くなったと考えられる. 一方, 固化体内部ではバテライト球状粒子がそのまま残っており, EDX 組成分析からも痕跡量の P しか検出されなかった. シリカゲルとバテライトの成形体を水熱処理することで得たバテライト多孔体は, 溶液中のリン酸をバテライトとの反応により水酸アパタイトとして固定化でき, 反応により細孔構造が変化するものの固化体が破壊されないことが明らかとなった. さらに, アパタイト化により, 比表面積と 10 nm 以下のメソ細孔が増加するなど多孔体の細孔特性が向上した.

#### 5-4 まとめ

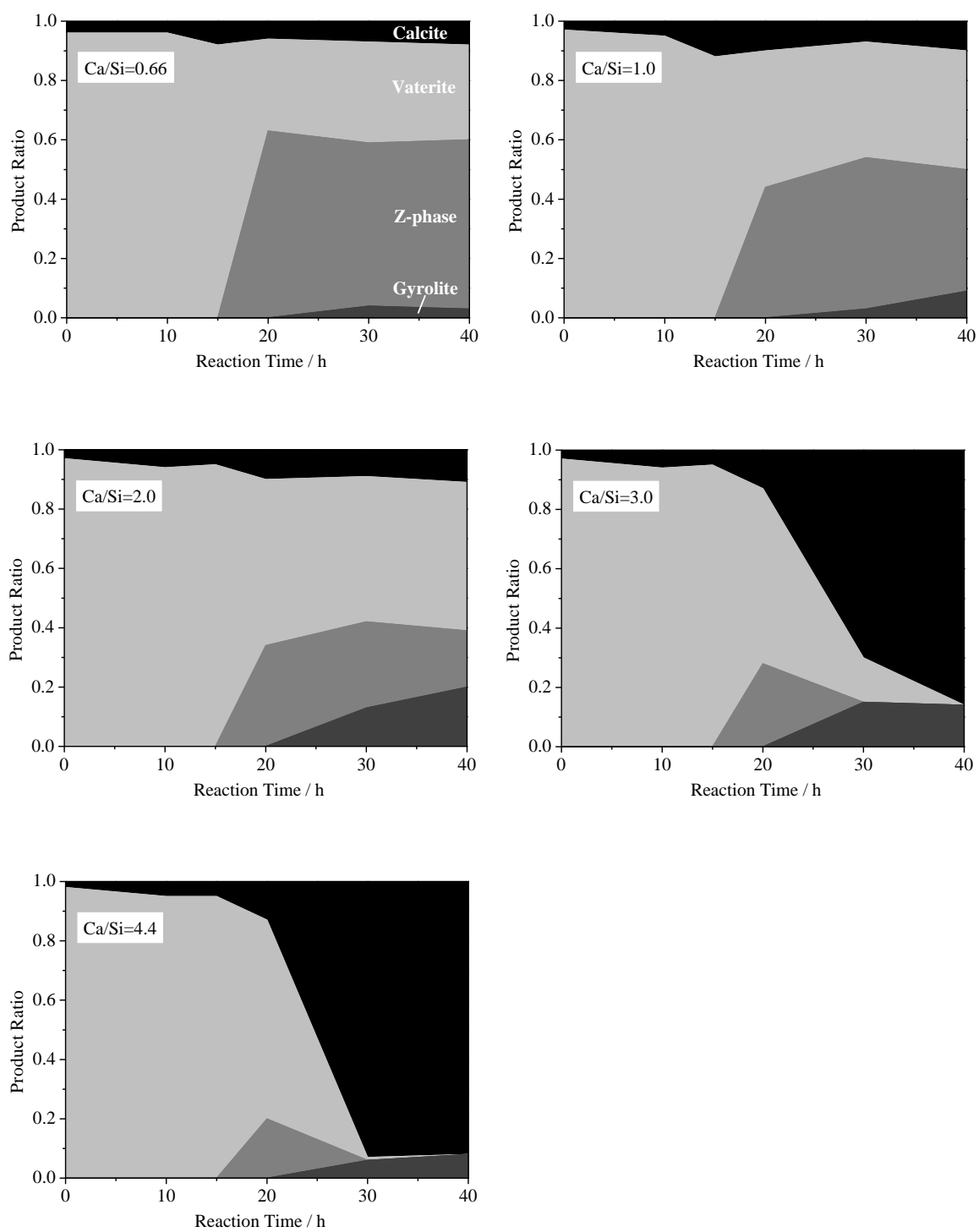
1. バテライトとシリカゲル混合物の 200 °C の飽和水蒸気圧下での溶解・析出反応を制御することで、~3 MPa 以上の曲げ強度を持ち、60 %以上の気候率を有するバテライト多孔体が合成できた。
2. 200 °C の飽和水蒸気圧下でのバテライトとシリカゲルの反応では、カルサイトの生成がシリカゲルにより抑制され、シリカゲルが反応により消費されると、カルサイトの析出がみられた。
3. バテライト多孔体の強度発現は、バテライト粒子表面で生成する Z-phase を介してバテライト粒子同士を連結することで起こると考えられる。
4. Z-phase の生成はバテライトの構造に律速されている可能性があり、これがカルサイト化を抑制していることも考えられる。
5. Z-phase が長時間の処理で安定相であるジャイロライトへ転移することにより、バテライト多孔体の曲げ強度は低下する。Z-phase と比較してジャイロライトは体積が低いため、ジャイロライト化によりバテライト粒子の連結がゆるくなり強度が低下したと考えられる。
6. バテライト多孔体をリン緩衝溶液に含浸すると、Z-phase は反応に寄与しないがリンを水酸アパタイトとして固定化可能である。
7. バテライト多孔体の固化体内部まで水酸アパタイト化するには時間がかかるが、成形体を球状にして粒径を制御することで、短時間でリン回収後、吸着カラムなどへ利用可能な水酸アパタイト多孔体の合成可能性が明らかとなった。



**Fig. 5-2.** Bending strength of the hydrothermally solidified samples as a function of treatment time.



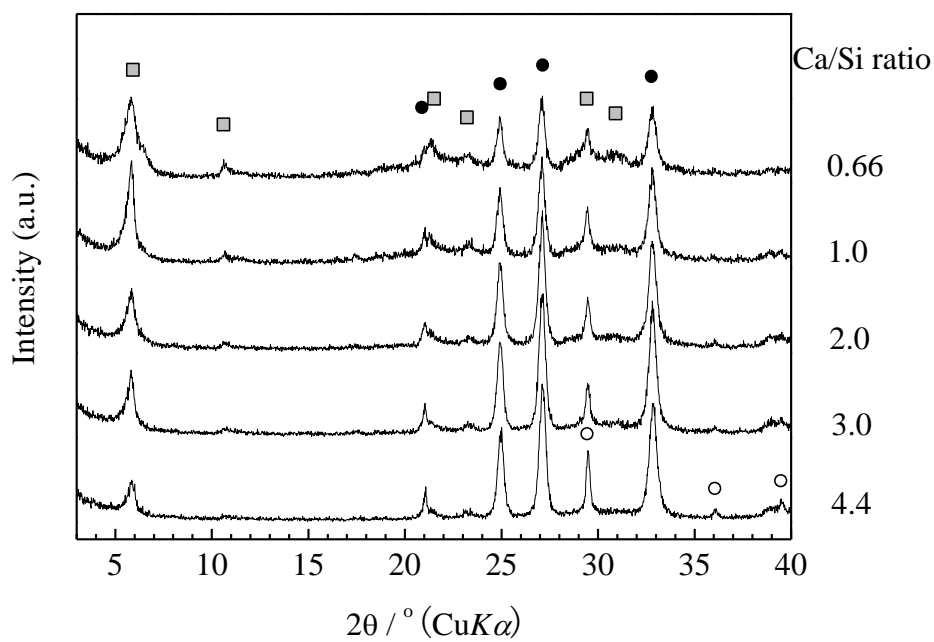
**Fig. 5-3.** Relationship between reaction rate of vaterite,  $[I_{\text{calcite}(104)}/I_{\text{alumina}(104)}]$ ,  $[I_{\text{Z-phase}(001)}/I_{\text{alumina}(104)}]$  or  $[I_{\text{gyrolite}(001)}/I_{\text{alumina}(104)}]$  ratio and treatment time.



**Fig. 5-4.** Phase transition of the hydrothermally solidified samples.

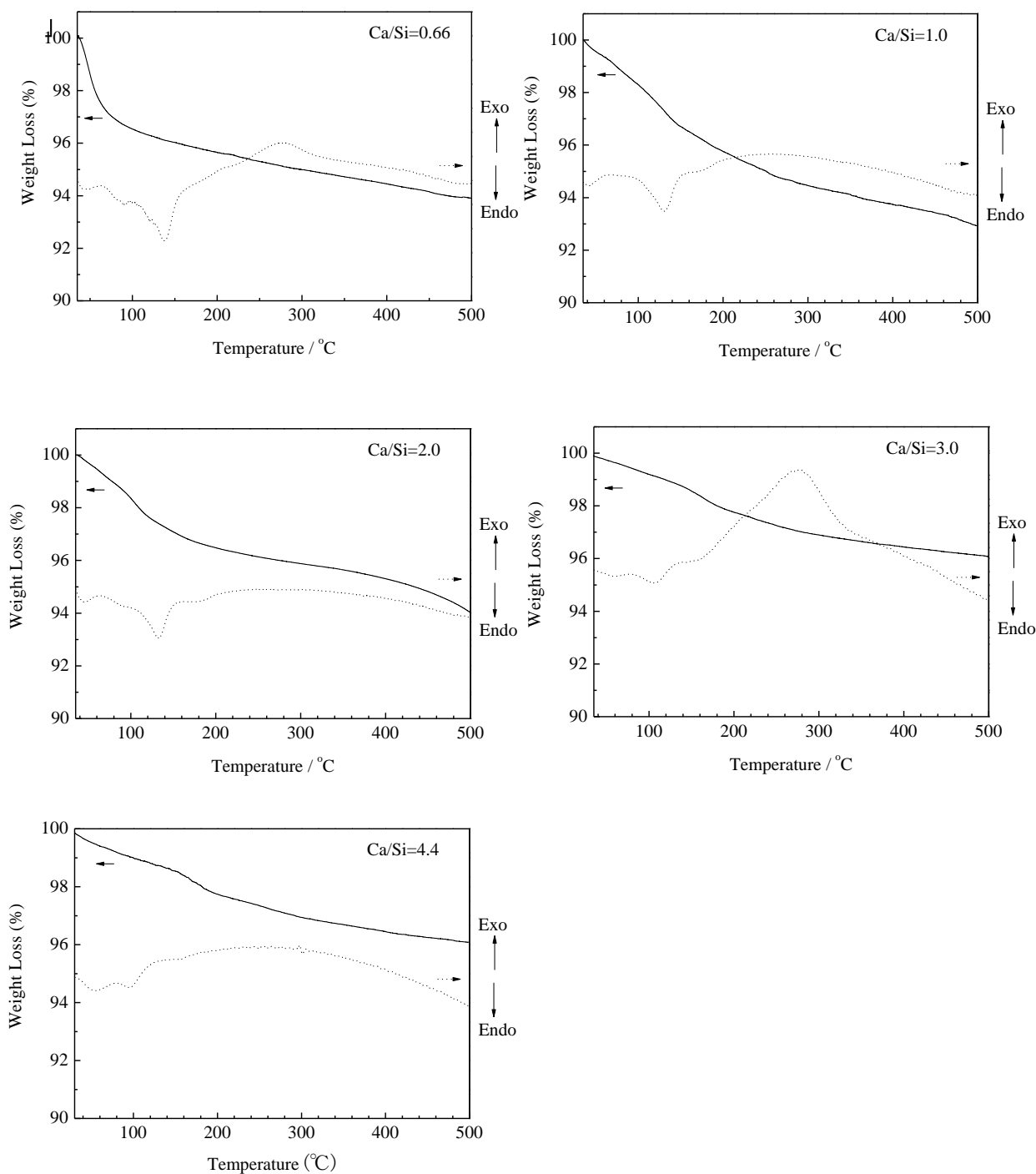
**Table 5-1** Changing in bending strength and porosity of the solidified samples as a function of Ca/Si mol ratio.

Ca/Si mol ratio	Mass % (CaCO <sub>3</sub> :SiO <sub>2</sub> )	Volume % (CaCO <sub>3</sub> :SiO <sub>2</sub> )	Bending strength (MPa)	Porosity (before)	Porosity (200 °C, 20 h)
0.66	52 : 48	23 : 77	2.8±0.3	68 %	68 %
1.0	63 : 37	32 : 68	3.6±0.0	65 %	67 %
2.0	77 : 23	48 : 52	5.7±0.5	63 %	65 %
3.0	83 : 17	58 : 42	4.4±0.0	60 %	63 %
4.4	88 : 12	70 : 30	3.5±0.1	60 %	62 %

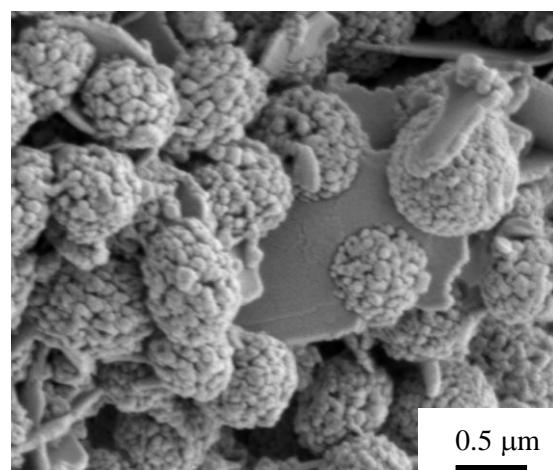
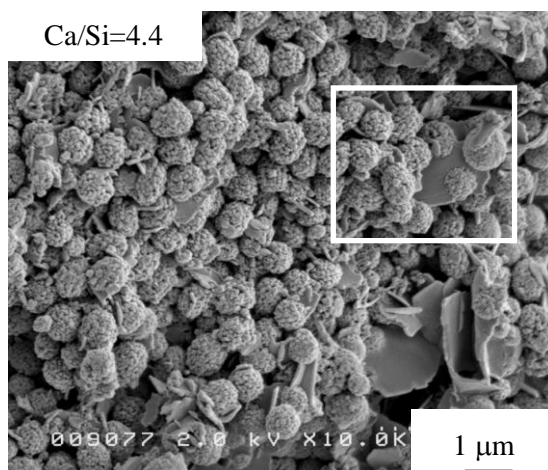
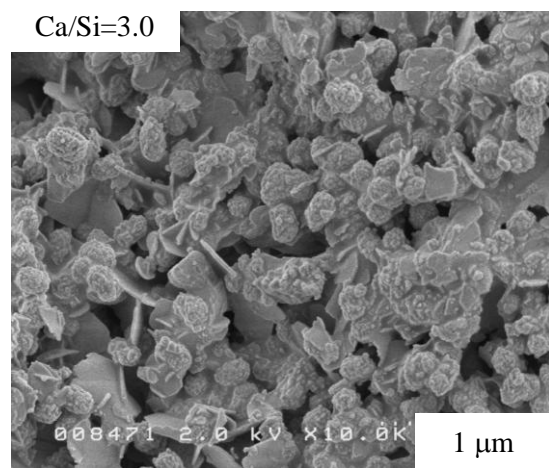
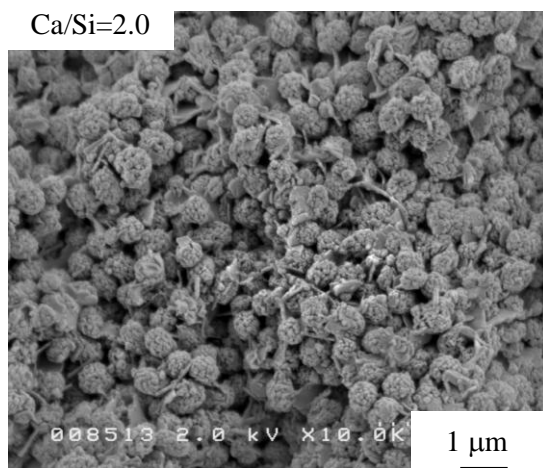
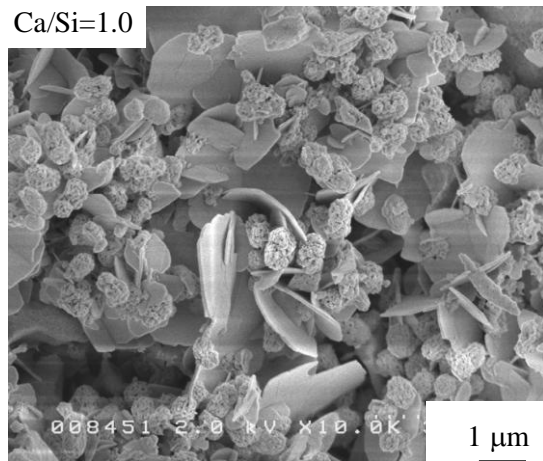
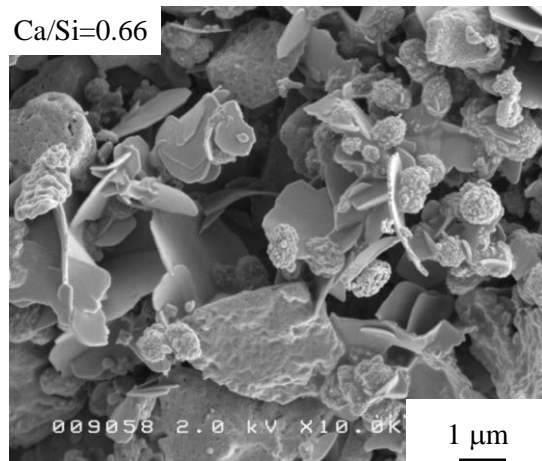


**Fig. 5-5.** XRD patterns of the hydrothermally solidified samples. ● : Vaterite (PDF#33-0268,  $\text{CaCO}_3$ ), ■ : Z-phase ( $\text{Ca}(\text{Si}_2\text{O}_5) \cdot 1.7\sim 2.0 \text{ H}_2\text{O}$ ), ○ : Calcite

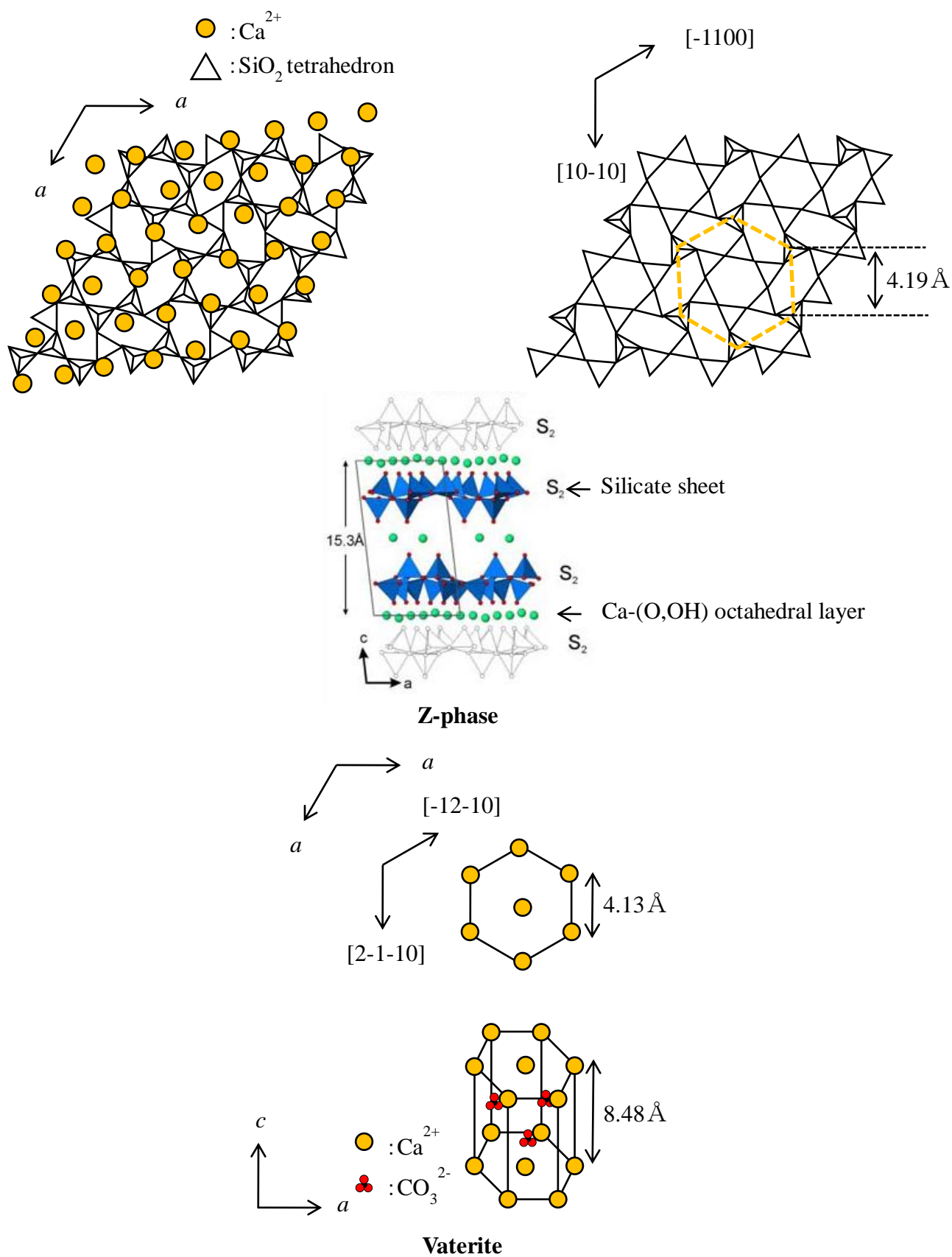




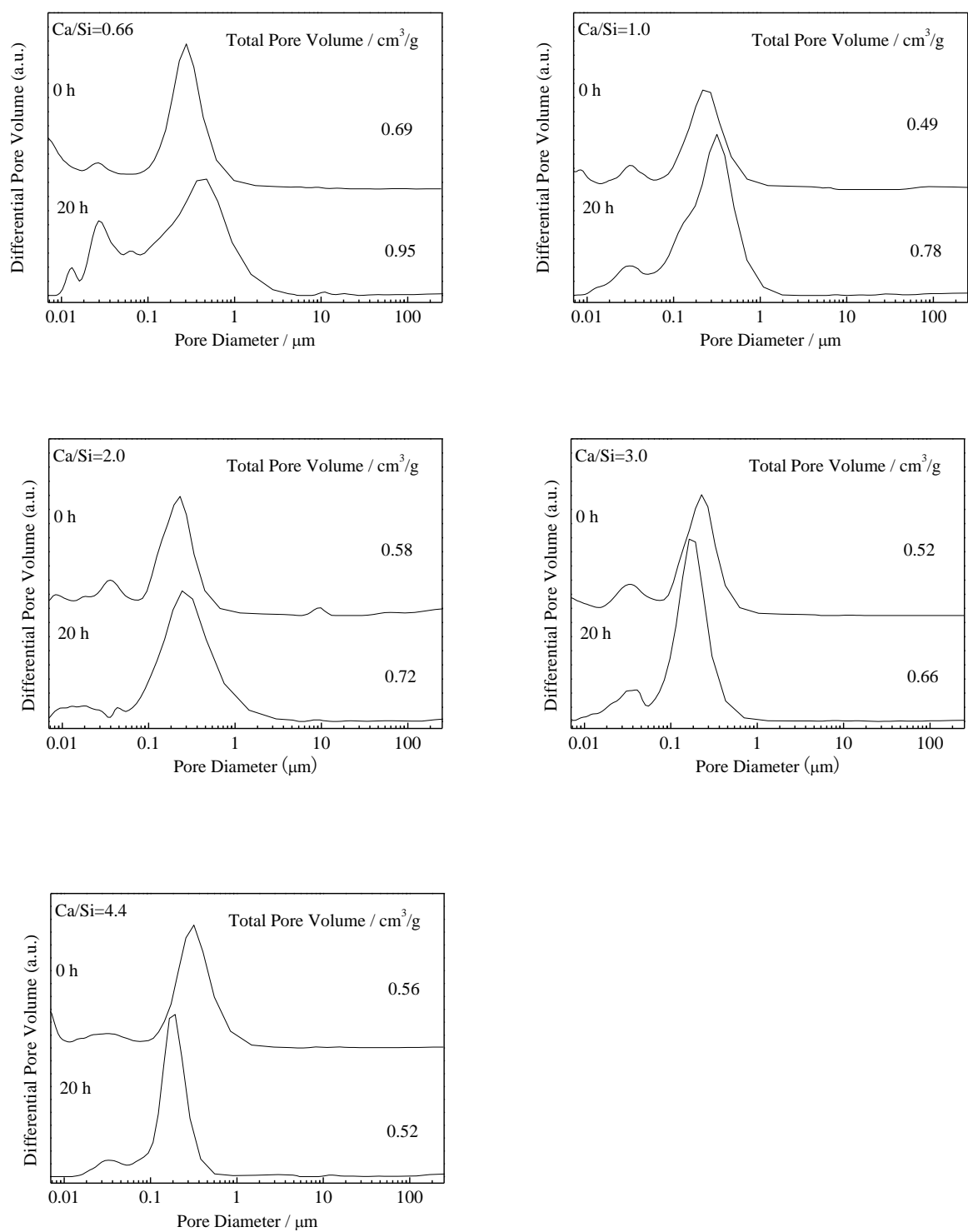
**Fig. 5-6.** Differential thermal analysis and thermal gravimetric analysis curves of samples with 0.66~4.4 of Ca/Si mol ratio.



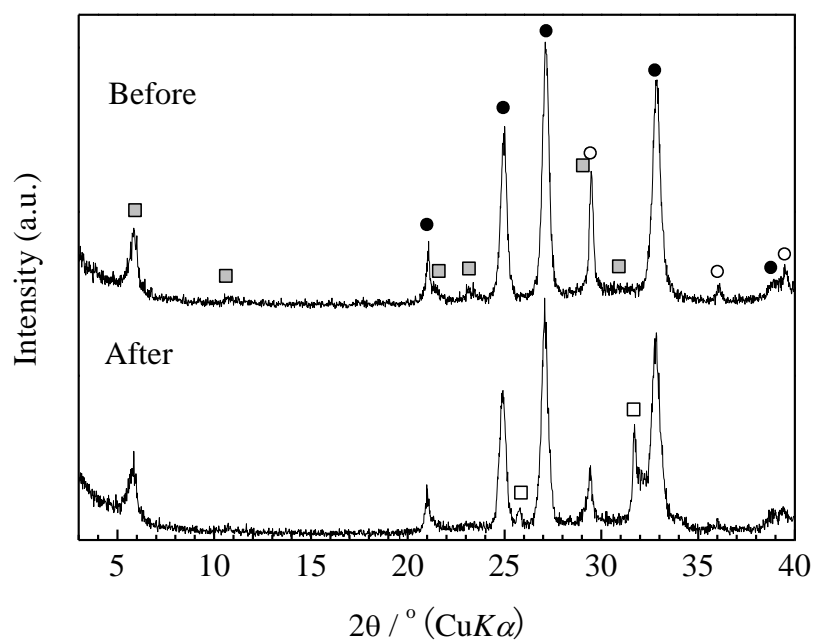
**Fig. 5-7.** SEM images of the hydrothermally solidified samples.



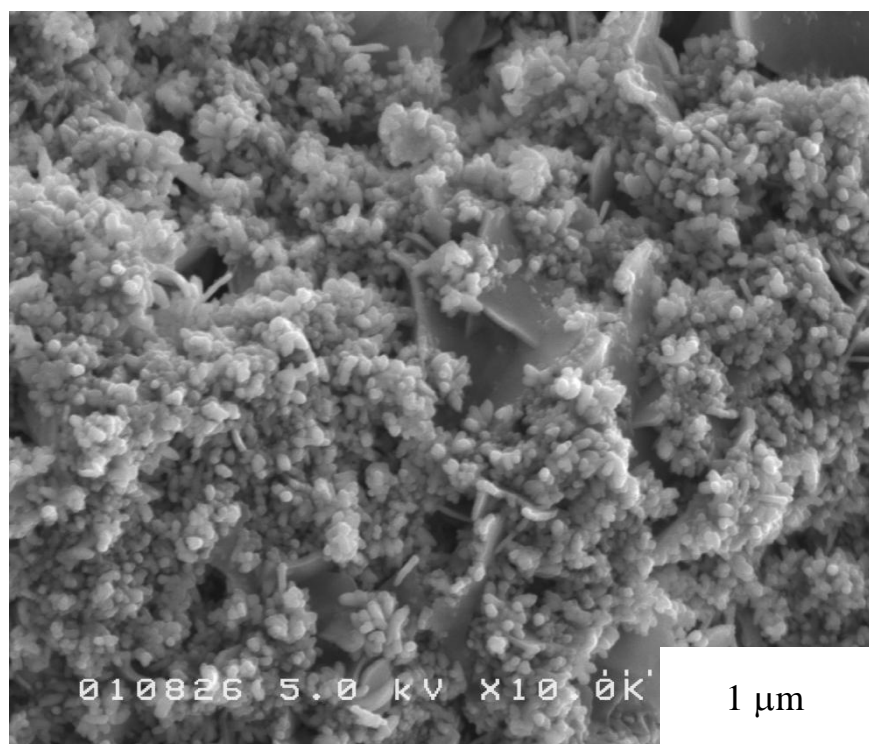
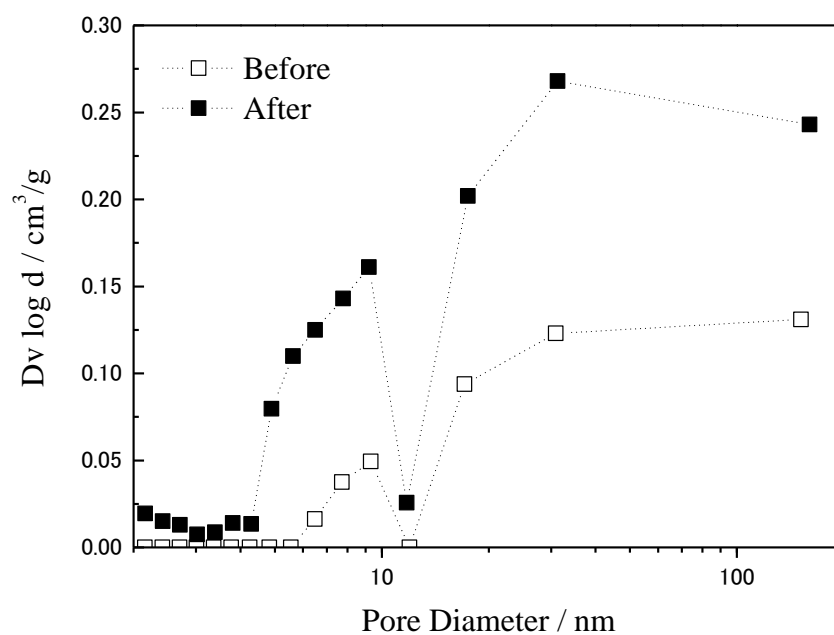
**Fig. 5-8.** Structure of the silicate sheets belonging to Z-phase and vaterite.



**Fig. 5-9.** Pore size distribution curves of the hydrothermally solidified samples.



**Fig. 5-10.** XRD pattern of the sample prepared at 37 °C and PBS for 48 h. ● : Vaterite, ■ : Z-phase ( $\text{Ca}(\text{Si}_2\text{O}_5) \cdot 1.7\sim 2.0 \text{ H}_2\text{O}$ ), ○ : Calcite, □ : Hydroxyapatite (PDF#09-0432,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ).



**Fig. 5-11.** Porous structures of the sample prepared at 37 °C and PBS for 48 h from N<sub>2</sub> gas sorption method and SEM image.

## 参考文献

- 1) K. Kaikake, T. Sekito, Y. Dote, *Waste Management*, **29**, 1084-1088 (2009).
- 2) A. Hino, T. Hirai, I. Komasaawa, *Kagakukougaku Ronbunshu*, **24**, 273-278 (1998).
- 3) A. N. Sharpley, S. C. Chapra, R. Wedepohl, J. T. Sims, T. C. Daniel, K. R. Reddy, *Journal of Environmental Quality*, **23**, 437-451 (1994).
- 4) D. D. Drury, W. Shepherd, B. Narayanan, *Water Environmental and Technology*, **18**, 34-39 (2006).
- 5) U. Berg, D. Donnert, A. Ehbrecht, W. Bumiller, I. Kusche, P. G. Weidler, R. Nuesch, *Colloids and Surface A*, **265**, 141-148 (2005).
- 6) W. Wenjian, J. L. Baptista, *Biomaterials*, **19**, 125-131 (1998).
- 7) X. Y. Pang, X. Bao, *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 1697-1704 (2003).
- 8) Z. X. Li, L. Q. Zhao, D. X. Hao, *Waste Management*, **19**, 409-415 (1999).
- 9) O. N. Nelson, L. R. Mikkelsen, L. D. Hesterberg, *Bioresource Technology*, **89**, 229-236 (2003).
- 10) S. Zhang, C. Yao, X. Feng, M. Yang, *Desalination*, **170**, 27-32 (2004).
- 11) K. Suzuki, Y. Tanaka, K. Kuroda, D. Hanajima, Y. Fukumoto, *Bioresource Technology*, **96**, 1544-1550 (2005).
- 12) R. L. Chan, *Water Environmental and Technology*, **14**, 43-46 (2002).
- 13) J. L. Barnard, *Water Environmental and Technology*, **15**, 26-33 (2003).
- 14) J. L. Barnard, M. T. Steichen, *Water Science and Technology*, **53**, 155-164 (2006).
- 15) T. Suzuki, T. Hatsushika, Y. Hayakawa, *Journal of the Chemical Society Faraday transactions 1*, **78**, 3605-3611 (1982).
- 16) J. Reichert, J. G. P. Binner, *Journal of Materials Science*, **31**, 1231-1241 (1996).
- 17) I. Smiciklas, S. Dimovic, I. Plecas, M. Mitric, *Water Research*, **40**, 2267-2274 (2006).
- 18) O. Takagi, N. Kuramoto, M. Ozawa, S. Suzuki, *Ceramics International*, **30**, 139-143 (2004).
- 19) H. Yoshihara, K. Ozeki, T. Masuzawa, H. Aoki, *Applied Surface Science*, **255**, 2869-2873 (2008).
- 20) R. R. Rao, H. N. Roopa, T. S. Kanan, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **8**, 511-518 (1997).
- 21) X. Yang, Z. Wang, *Journal of Materials Chemistry*, **8**, 2233-2237 (1998).
- 22) A. C. Tas, F. Korkusuz, M. Timucin, N. Akkas, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **8**, 91-96 (1997).
- 23) H. S. Liu, T. S. Chin, L. S. Lai, S. Y. Chiu, K. H. Chung, C. S. Chang, M. T. Lui, *Ceramics International*, **23**, 19-25 (1997).

- 24) K. Ioku, S. Yamauchi, H. Fujimori, S. Goto, M. Yoshimura, *Solid State Ionics*, **151**, 147-150 (2002).
- 25) Y. Xu, D. Wang, L. Yang, H. Tang, *Materials Characterization*, **47**, 83-87 (2001).
- 26) M. Yoshimura, P. Sujaridworakun, Fu. Kou, T. Fujiwara, D. Pongkao, A. Ahniyaz, *Materials Science and Engineering C*, **24**, 521-525 (2004).
- 27) S. Kim, C. B. Park, *Biomaterials*, **31**, 6628-6634 (2010).
- 28) Y. Guo, Y. Zhou, D. Jia, H. Tang, *Microporous and Mesoporous Materilas*, **118**, 480-488 (2009).
- 29) T. Yamaguchi, K. Murakawa, *the Society of Materials Science*, **30**, 856-860 (1981).
- 30) K.Hosoi, T. Hashida, H. Takahashi, N. Yamasaki, T. Korenaga, *Journal of Materials Science Letters*, **15**, 812-814 (1996).
- 31) Z. Jing, H. Maeda, K. Ioku, E. H. Ishida, *American Institute Chemical Engineers Journal*, **53**, 2114-2122 (2007).
- 32) H. Maeda, S. Kato, E. H. Ishida, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **6**, 431-436 (2009).
- 33) D. Kralj, L. Brecevic, J. Kontrec, *Journal of Crystal Growth*, **177**, 248-257 (1997).
- 34) P. G. Koutsoukos, C. G. Kontoyanniss, *Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions 1*, **80**, 1181-1192 (1984).
- 35) S. Shaw, C. Micael, B. Henderson, S. M. Clark, *American Mineralogist*, **87**, 533-541 (2002).
- 36) J. A. Gard, T. Mitsuda, H. F. W. Taylor, *Mineralogical Magazine*, **40**, 325-333 (1975).
- 37) Y. Okada, T. Masuda, H. Ishida, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **109**, 124-127 (1995).
- 38) N. Isu, S. Teramura, H. Ishida, *Cement and Concrete Research*, **25**, 249-254 (1995).
- 39) J. W. Meyer, K. L. Jaumarajs, *American Mineralogist*, **46**, 913-933 (1961).
- 40) H. Yamada, H. Noma, S. Tsunematsu, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, **10**, 253-259 (2003).



## 第6章 総括

炭酸カルシウムの利用法として、近い将来に実現される持続可能社会に向けて、より環境低負荷な手法の材料開発が求められる。焼成プロセスを用いない炭酸カルシウムからの材料製造プロセスはひとつの解と考えられるが、炭酸カルシウムを分解せずに利用した材料は一部に限られている。炭酸カルシウムの反応性が低いため、炭酸カルシウムから直接材料を合成する試みはほとんど行われていない。本研究は、持続可能社会に向けて、大量に存在する炭酸カルシウムを可能な限り環境低負荷で処理することで高機能材料を合成するための基礎的知見を得ることを主たる目的とした。

以下にその研究結果を総括する。

第1章は緒論である。

第2章では、200℃の飽和水蒸気圧下のカルサイトとガラスの反応を検討した。カルサイトの表面とガラスから溶解した成分が反応している様子がみられた。ガラス組成によらず、カルサイトを骨格にゼオライトやケイ酸カルシウム水和物をコーディングした多孔質固化体が合成可能である。強度発現は気孔率や細孔径分布に影響せずに、反応生成物が形成する緻密なマトリックス成分に影響した。200℃の飽和水蒸気圧下での水熱処理によるカルサイトとガラスからの固化体の合成はガラス組成の影響を受けにくい。ため、これまで廃棄されてきたガラスの新しい再利用法として期待できるだけでなく、カルサイトも反応させた材料合成が可能となることを明らかにした。

第3章では、200℃の飽和水蒸気圧下の水熱処理により、カルサイトの表面での $\text{SiO}_2$ 非晶質層の反応を利用し、カルサイトを主材とした多孔体の合成を検討した。中間酸化物として作用する $\text{Al}$ を添加することで、シリカゲルの溶解と結晶化を律速し、反応を均一に進行させることが可能となる。カルサイト表面に接する非晶質層と板状粒子がカルサイト粒子のバインダーとして作用し、非晶質層と析出物がともに生成すると、高い強度を示した。K-phase ( $\text{Ca}_7\text{Si}_{16}\text{O}_{38}(\text{OH})_2$ )とSSZ-24の反応へのカルサイトの寄与が示された。

第4章では、第3章にてカルサイトとシリカゲルの混合粉末の成形体から 200 °C の飽和水蒸気圧下で K-phase と SSZ-24 が生成することに着目した。K-phase と SSZ-24 の生成条件を明らかにするために、カルサイト重量比の異なるカルサイトとシリカゲルの混合粉末を用いた 200 °C の飽和水蒸気圧下での反応を検討した。カルサイト粒子表面が析出物の反応場となり、カルサイト添加量が析出物の形態と生成量に影響した。また、カルサイト表面が反応場となることで析出物の生成場が制限されて SSZ-24 と K-phase の複合体を形成していると考えられる。

第5章では、未利用リン資源の回収・再生利用を目的とした、バテライト多孔体を 200 °C の飽和水蒸気圧下での水熱反応により合成することを検討した。バテライトとシリカゲル混合物を塩基性条件の 200 °C の飽和蒸気圧下で水熱処理することで、バテライト量が多くても高シリカ含有のケイ酸カルシウム水和物 Z-phase を介してバテライト粒子同士を連結することで強度発現を示す。シリカゲルが存在することで、カルサイトの生成が抑制され、水熱処理後もバテライトを残したまま気孔率が 60 % 以上の固化体の合成が可能となる。バテライトを基本骨格とし Z-phase を持つ多孔質材料はリン吸着性能を示し、バテライトとリンとの反応により水酸アパタイトが生成することを明らかにした。

## 発表論文・学会発表

### (a) Original papers

#### 1) 「廃ガラスと炭酸カルシウムの水熱固化」 (第2章)

今泉 晴貴, 前田 浩孝, 中松 亮, Zhenzi JING, 石田 秀輝, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, **17**, 30-35 (2010).

### (b) Proceeding

#### 1) Effect of Al element on the strength development of calcite and silica gel composites on hydrothermal processing (第3章)

H. Imaizumi, H. Maeda and Emile. H. Ishida, *AIP Conference Proceedings*, 272-275 (2010).

### (c) 国際会議

#### 1) Solidification of $\text{CaCO}_3$ by the Hydrothermal Treatment (第2章)

H. Imaizumi, H. Maeda, K. Suzuki and Emile. H. Ishida, IUMRS-ICA 2008, Oral, Nagoya, (9-13, 12, 2009).

#### 2) Influence of glass composition on strength of hydrothermally solidified materials in $\text{CaCO}_3$ -glass system (第2章)

H. Imaizumi, H. Maeda, K. Suzuki and Emile. H. Ishida, 6<sup>th</sup> International Workshop on Water Dynamics, Poster, Sendai, (4-6, 3, 2009).

#### 3) Hydrothermal solidification of calcite and silica gel composites (第3章)

H. Imaizumi, H. Maeda and Emile. H. Ishida, Super green 2009, Poster, Sendai, (15-17, 10, 2009).

#### 4) Hydrothermal reactivity of calcite and silica gel composites containing Al element (第3章)

H. Imaizumi, H. Maeda and Emile. H. Ishida, FRONTIER-2009, Poster, Sendai, (29.11-3.12, 2009).

#### 5) Effect of Al Element on the Strength Development of Calcite and Silica Gel Composites in Hydrothermal Process (第3章)

H. Imaizumi, H. Maeda and Emile. H. Ishida, 2<sup>nd</sup> ISASWR-LCE, Oral, China, (7-10, 12, 2009).

- 6) Hydrothermal Synthesis of Zeolite SSZ-24 from Silica Gel as Precursors using Inorganic Structure Direction Agent (第 4 章)  
H. Imaizumi, H. Maeda and Emile. H. Ishida, ICC3 3rd International Congress on Ceramics, Oral, Osaka (14-18, 11, 2010).
- 7) Synthesis of porous vaterite composites (第 5 章)  
H. Imaizumi, H. Maeda and Emile. H. Ishida, 4th International Workshop on Advanced Ceramics, Nagoya, Poster (10-12, 12, 2010).

## 謝辞

本研究を遂行、執筆するにあたり、常に丁寧な御指導・御鞭撻ならびに貴重な御助言を賜りました東北大学大学院環境科学研究科 石田秀輝教授に心より御礼申し上げます。また、本研究を遂行するにあたり、貴重なお時間を割いて頂き、有益な御指導、御助言を賜りました東北大学環境科学研究科 井奥洪二教授ならびに橋田俊之教授に厚く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、東北大学大学院環境科学研究科 前田浩孝助教には全実験に渡り常に御協力、御指導を頂いただけでなく、貴重な御助言を頂きましたことを、深く感謝申し上げます。また、同済大学の Zhenzi Jing 教授には研究を進めるにあたり御助力ならびに御助言を頂きました。ここに心より感謝致します。

本研究の遂行に際し、株式会社 INAX 総合研究所 井須紀文室長には SEM 観察ならびに EPMA 分析に関して御協力、御指導頂いただけでなく、貴重な御助言を頂きましたこと心より感謝申し上げます。また、株式会社エコテクノロジー研究所 鈴木浩一代表取締役、中松亮博士には琉球ガラスの提供と琉球ガラスの水熱固化に関し、矢橋工業株式会社 開発研究所 太田義夫博士にはバテライトの提供に関し、山形大学大学院理工学研究科 川井貴裕助教にはガラスの粒度分析に関し多大な御助力ならびに御助言頂きました。記して心より感謝申し上げます。

研究全般について、学部時代から他大学に編入してからも貴重な御助言ならびに暖かい励ましを頂きました、名古屋大学エコトピア科学研究所 伊藤秀章特任教授ならびに島根大学総合理工学部 笹井亮准教授に深く感謝申し上げます。

石田研究室の在学学生ならびに卒業生、環境政策技術マネジメントコースに関わる先生ならびに研究員、事務、学生の皆様、環境科学研究科の先生、学生、教務ならびに総務の皆様には本研究の遂行だけでなく、学業全般において大変お世話になりましたことを、ここに深く御礼申し上げます。

学生生活を通して、常に進むべき道に光を与えてくれた先生方や先輩方、常に励まし合い共に切磋琢磨してきた仲間達、様々な面で支えて下さった多くの方々のおかげで充実した環境で研究を続けることができましたことをここに深く感謝致します。

最後に、公私にわたり常に励まし支えて頂いた今泉優香氏と、学生生活を最後まで暖かく見守ってくれた両親や家族に心より感謝致します。